ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

60. BAND

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

KARL SCHEEL

SECHZIGSTER BAND

Mit 172 Textfiguren

(Abgeschlossen Februar—März 1930)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1930

Unveränderter Nachdruck 1970
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

Inhalt.

Erstes und zweites Heft.

Abgeschlossen am 10. Februar 1930.

Seite

E. Rütten, Die ultrarote Durchlässigkeit von dünnen kathodischen Schichten und organischen Substanzen unterhalb 3 μ. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929) 1

P. Lueg, Über Sensibilisierung photographischer Platten und Aufnahmen verschiedener Spektren im nahen Ultraroten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 12. August 1929) 13

Wolfram Kerris, Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 12. August 1929) 20

P. H. Brodersen, Über die Intensitätsverteilung in Linien von Beugungsspektren unter besonderer Berücksichtigung der Linien des Eisens. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929) 43

R. M. Badger und **R. Mecke,** Die atmosphärische Sauerstoffbande λ 7600 (A-Gruppe). (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1929) 59

Th. Dreisch und **E. Rütten,** Ultrarote Absorption und Struktur sehr dünner kathodischer Metallschichten. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929) 69

Werner Scheib, Über das Spektrum des Bormonoxyds. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 74

Johanna Querbach, Über die Spektra von Fe, La, Ca, Ba, Sr, Mg und ihrer Verbindungen im nahen Ultrarot. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 109

H. Pressentin, Sekundärnormalen im Bereiche des Eisenbogenspektrums λ 3600 bis 3000. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.) (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 125

Drittes und viertes Heft.

Abgeschlossen am 14. Februar 1930.

W. Orthmann, Ein Differentialkalorimeter zur Absolutbestimmung kleinster Wärmemengen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1929) 137

Lise Meitner und **Wilhelm Orthmann,** Über eine absolute Bestimmung der Energie der primären β-Strahlen von Radium E. (Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.) (Eingegangen am 18. Dezember 1929) . . 143

Seite

H. Pose, Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode. Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1929) 156

J. Kudar, Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. II. (Eingegangen am 23. Dezember 1929) 168

J. Kudar, Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. III. (Eingegangen am 31. Dezember 1929) 176

W. Meissner, Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VI. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Titan. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 1 Abbild. (Eingeg. am 14. Januar 1930) 181

B. Kirschstein, Über Anregung von Quecksilber durch Stoß langsamer Natriumionen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1929) . . . 184

Albert Schmidt, Untersuchungen an Scheiben, die in einer tönenden Luftsäule rotieren. Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1929) . . 196

Koloman Széll, Über die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase. (Eingegangen am 30. November 1929) 210

H. Bethe, Zur Theorie des Zeemaneffektes an den Salzen der seltenen Erden. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1929) 218

H. Margenau, Zur Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken. (Eingegangen am 16. Dezember 1929) 234

N. v. Raschevsky, Über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse und die dadurch hervorgerufenen Hystereseerscheinungen. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1929) 237

K. C. Kar und **K. K. Mukherjee,** Verallgemeinerte Statistik und Diracs neue Quantenmechanik. (Eingegangen am 10. November 1929) 243

R. C. Majumdar und **D. S. Kothari,** Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes. (Eingegangen am 9. Dezember 1929) 250

V. Ambarzumian, Über die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre. (Eingegangen am 14. Dezember 1929) 255

Harry Schmidt, Zur Dynamik der Saiten und Seile. Zweite Mitteilung: Bewegliche Belastungen. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1929) 269

Leigh Page, Bemerkung zu „Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie" von Wilhelm Krottmayer in Wien. (Eingegangen am 13. November 1929) 284

Fünftes und sechstes Heft.

Abgeschlossen am 19. Februar 1930.

H. Greinacher, Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Januar 1930) 285

J. Kudar, Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. II. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930) 292

Fr. Becker, Bemerkungen zum Spektrum des Neuen Sternes im Pictor. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1929) 298

W. Grotrian, Bemerkung über das Intensitätsverhältnis der verbotenen O III-Linien in den Spektren der planetarischen Nebel und der Novae. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Dezember 1929) 302

Seite

J. A. A. Leroux, E. Raub und **K. W. Fröhlich,** Über das Verhalten von natürlichen und gezüchteten Perlen im ultravioletten Licht. II. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1930) 307

Reinhold Fürth, Über die Messung der Viskosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung. (Eingegang. am 19 Dezember 1929) 313

R. Fleischer und **H. Teichmann,** Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1929) 317

E. Fermi, Über die magnetischen Momente der Atomkerne. (Eingegangen am 18. Dezember 1929) 320

L. Mandelstam, G. Landsberg und **M. Leontowitsch,** Über die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung in Kristallen (klassische Theorie). (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 334

Ig. Tamm, Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern. (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 345

Gr. Landsberg und **L. Mandelstam,** Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. II. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1929) 364

K. E. Dorsch und **H. Kallmann,** Über die Ionisierung von Dicyan durch langsame Elektronen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie u. Elektrochemie in Berlin-Dahlem.) (Eingeg. am 17. August 1928) 376

B. Klarfeld, Durchgang eines Hochfrequenzstromes durch eine Entladung in Gasen. Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1929) . . 379

W. Alexandrow, Das Reflexionsvermögen und die Reflexionspolarisation der Elektronenwellen. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1929) 387

W. Alexandrow, Über die Reflexion der Elektronenwellen an dünnen Schichten. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1929) 395

J. Zahradníček und **B. Vlach,** Eine einfache Beobachtungsmethode des Ramaneffektes in Flüssigkeiten. Mit 2 Abbild. (Eingegangen am 2. Januar 1930) 402

L. Strum, Die Phasengeschwindigkeit in der Kinematik der Relativitätstheorie. (Eingegangen am 5. Januar 1930) 405

S. Mrozowski, Zur Deutung der Träger der Quecksilberbanden. (Eingegangen am 6. Januar 1930) 410

F. Knauer und **O. Stern,** Bemerkung zu der Arbeit von H. Mayer: „Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlen". Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1929) 414

H. Kallmann und **F. London,** Zur Quantenmechanik der Energieübertragung. (Eingegangen am 9. Januar 1930) 417

J. R. Partington, Bemerkungen zu einer Arbeit von Waetzmann, Gnielinski und Heisig. (Eingegangen am 27. November 1929) 420

E. Waetzmann, M. Gnielinski und **H. Heisig,** Antwort auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Partington. (Eingegangen am 23. Januar 1930) 421

Siebentes und achtes Heft.

Abgeschlossen am 26. Februar 1930.

E. Hückel, Zur Quantentheorie der Doppelbindung. (Eingegangen am 9. Januar 1930) 423

Gustav Hoffmann, Über Absorption der elektrisch angeregten Dämpfe von Cadmium, Zink und Thallium. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Januar 1930) 457

Seite

R. Karnop und G. Sachs, Zur Kinetik der Rekristallisation. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1929) 464

G. Sachs und J. Weerts, Die Gitterkonstanten der Gold–Silberlegierungen. (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.) Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1930) 481

R Eisenschitz und F. London, Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1929) 491

O. v. Eberhard, Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1930) . . 528

Franz Hlučka, Eine Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Jaumannschen Gravitationstheorie. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1929) 558

O. v. Auwers und G. J. Sizoo, Über den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz von weichem Eisen und über den Einfluß der Scherung auf die Bestimmung der wahren Remanenz. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1930) 576

Berichtigung 580

Neuntes und zehntes Heft.

Abgeschlossen am 7. März 1930.

Peter Pringsheim und S. Schlivitch, Über den Ramaneffekt des Wassers. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Februar 1930) 581

Clemens Schaefer, Ramaneffekt und ultrarotes Spektrum von CCl_4 und $SiCl_4$. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1930) 586

Ernst Stahel, Notiz über die α-Strahlen übernormaler Reichweite des Th C. (Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.) Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1930) 595

W. Weizel, Über die Banden des Lithiumhydrids und Lithiums. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.) (Eingegangen am 22. Januar 1930) 599

H. Beuthe, Über neue schwache Linien in der K-Serie der Elemente V bis Y. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930) 603

W. de Groot, Die Konzentration der positiven Ionen im Quecksilber-Neon-Niedervoltbogen. (Eingegangen am 17. Januar 1930) 617

Egil A. Hylleraas, Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik. (Eingegangen am 18. Januar 1930) 624

J. G. Winans, Die Auslöschung der Natriumfluoreszenz durch Fremdgas. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930) 631

Osvald Lundquist, Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das K-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930) 642

S. Kikuchi und L. Nordheim, Über die kinetische Fundamentalgleichung in der Quantenstatistik. (Eingegangen am 11. Januar 1930) 652

Seite

H. A. Kramers und **G. P. Ittmann**, Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. III. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1930) 663

N. H. Frank, Bemerkungen zur Theorie der metallischen Widerstandsänderung in einem Magnetfeld. (Eingegangen am 21. Januar 1930) 682

J. Kudar, Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. IV. (Eingegangen am 28. Januar 1930) 686

Hans Boas, Funkenlichteinrichtung. Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930) 690

Harry Schmidt, Zur Dynamik der Saiten und Seile. Dritte Mitteilung: Plötzliche Bremsung beweglicher Belastungen. (Eingegangen am 18. Januar 1930) 702

Josef Zahradníček, Relativistische L-Dubletts im Röntgengebiet. (Eingegangen am 18. Januar 1930) 712

S. Mrozowski, Bemerkung zur Arbeit von E. Gaviola: „The efficiency of quenching collisions and the radius of the excited mercury atom". (Eingegangen am 11. Januar 1930) 716

Johannes Picht, Bemerkung zu meiner Arbeit: Beiträge zur Wellenoptik . . . und zur Optik bewegter Körper. (Eingegangen am 29. Januar 1930) 718

Elftes und zwölftes Heft.

Abgeschlossen am 18. März 1930.

B. Haurwitz, Bewegungen von Wirbeln mit vertikaler Achse und endlichem kreisförmigem Querschnitt. (Eingegangen am 18. Januar 1930) 719

H. Mark und **R. Wierl**, Atomformfaktorbestimmung mit Elektronen. Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930) 741

F. Ehrenhaft, M. Reiss und **E. Wasser**, Magnetophotophorese und Elektrophotophorese. (Eingegangen am 23. Dezember 1929) 754

Theodor Brings, Über Radiometerkräfte und Entgasung. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1929) 759

W. Rogowski, Die statische Durchschlagsfeldstärke bei Plattenelektroden. (Eingegangen am 9. Februar 1930) 776

H. Mandel, Einige vergleichende Bemerkungen zur Quantentheorie des Elektrons. (Eingegangen am 10. Januar 1930) 782

Marin Katalinić, Durch Johnsen-Rabbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen. Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1929) 795

G. Kreutzer, Die Absorption des Wellenzuges im Dielektrikum. Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1930) 825

G. I. Pokrowski, Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus den Atomkernen radioaktiver Stoffe. II. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930) 845

G. I. Pokrowski, Über den Zusammenhang zwischen Intensität und Ablenkungswinkel bei molekularer Lichtzerstreuung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930) 850

Autorenregister 856

Namenregister zu Band 56 bis 60 859

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die ultrarote Durchlässigkeit von dünnen kathodischen Schichten und organischen Substanzen unterhalb 3 μ.

Von **E. Rütten** in Bonn.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Es wurde die ultrarote Durchlässigkeit dünner kathodischer Schichten von Selen, Tellur, Kohle, Silber und Gold zwischen 0,8 und 2,7 μ untersucht. Desgleichen von Gelatine, Cellophan, Asphaltlack und einer Anzahl organischer Farbstoffe. Die Eignung dieser Substanzen für Filter wurde diskutiert.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist die Untersuchung der ultraroten Durchlässigkeit zweier Substanzgruppen, die infolge ihres sichtbaren Absorptionsverlaufs für Filter unter Umständen in Frage kommen könnten, nämlich einerseits einer Anzahl organische Farbstoffe und andererseits dünne kathodische Schichten von Metallen und Metalloiden.

Es wurde die schon früher von Dreisch* ausführlich beschriebene Apparatur benutzt (Spiegelspektrometer**, Nernststift, Eisengalvanometer nach Paschen von $2{,}7 \cdot 10^{-10}$ Amp. Empfindlichkeit, Voegesches Thermoelement). Als Prisma wurde ein Flußspatprisma von 60° 0′ 17″ einer Basisdicke von 5,5 cm und 5 cm Höhe verwandt. Die Spaltbreite betrug meist 0,1 mm = 200 bis 300 Å. Meßpunktabstand war gleich der Spaltbreite.

a) Metalloide und Metalle.

Selen. Die zur Untersuchung gelangenden Metalloide und Metalle wurden in der Form dünner kathodischer Niederschläge auf Glas untersucht. Bereits Coblentz*** untersuchte eine Schicht von Selen, welche er durch Schmelzen zwischen dünnen Steinsalzplatten erhielt. Die Schicht war homogen und von tiefroter Farbe in durchfallendem Licht. Er fand bei 0,07 mm Dicke der Selenschicht eine durchschnittliche Durchlässigkeit von 25% zwischen 1 μ bis 3 μ. Pfund**** hatte früher schon auf kathodischem Wege Selenspiegel hergestellt, erhielt aber nur eine körnige, gänzlich unbrauchbare Schicht. Erst durch Einschalten von Widerstand im Primärkreis eines Induktoriums setzte er die Zerstäubungsdauer von

* ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.

** Das Spektrometer und das Prisma hatte Herr Prof. Pflüger liebenswürdigerweise aus seinem Privatbesitz zur Verfügung gestellt.

*** Phys. Rev. **19**, 89—97, 1904.

**** Phys. ZS. **10**, 340, 1909.

2 Minuten auf ungefähr 4 Stunden herauf und erhielt nun zusammenhängende Schichten, aber von amorphem Selen, trotzdem die Kathode aus der metallischen Modifikation bestand.

Es wurde nun zunächst von mir versucht, das Pfundsche Verfahren nachzuahmen, aber es gelang mir auf diese Weise nicht, in diskutablen Zerstäubungszeiten Niederschläge zu erhalten. Als nun die Spannung erhöht wurde, zeigte es sich, daß bei der auftretenden Erhitzung das Selen schmolz und von der Elektrode herabtropfte. Daraufhin wurde das Selen in einer Aluminiumpfanne als Kathode untergebracht, und die zu bestäubende Glasplatte ungefähr 3 cm über der Kathode angebracht. Als Träger des Spiegels wurde eine mit einer entsprechenden Öffnung versehene Glasschale benutzt, die nebenbei noch das nach allen Seiten zerstäubende Selen daran hinderte, die übrige Apparatur, insbesondere die Schliffe, zu beschmutzen. Spannung = 2000 Volt, Stromstärke 0,02 Amp., durchschnittliche Zerstäubungsdauer 5 Minuten, Füllgas Luft. Die erzielten Spiegel waren in durchfallendem Lichte schön tief- bis orangerot, und entsprachen also der amorphen Modifikation des Selens. Der Versuch, später durch nochmaliges Erhitzen die amorphe Schicht wieder in die metallische Modifikation überzuführen, mißlang mir ebenso wie Coblentz*. Die Oberfläche zeigte Rillen und Spalten und wäre zur Messung in keiner Weise geeignet gewesen. Pfund will einmal eine brauchbare metallische Schicht erhalten haben, macht aber leider keine Angaben über das Herstellungsverfahren.

Meine Messungen ergaben gute Übereinstimmung im Kurvenverlauf auch bei dünnen Schichten mit Coblentz. Stellen selektiver Absorption wurden trotz der besseren Auflösung nicht beobachtet. Die Durchlässigkeit nahm langsam mit zunehmenden Wellenlängen zu. Kurve *a* in Fig. 1 ist das gemittelte Ergebnis mehrerer Messungen von mir. Die durchschnittliche Durchlässigkeit betrug rund 80%. Die auf kathodischem Wege erhaltenen dünnen Selenschichten würden sich vorzüglich als Strahlungsfilter bei Ultrarot-Photographien eignen. Auf Glas z. B. würde das Gebiet von ungefähr 0,6 bis 2,7 μ isoliert werden. Leider verlangt die geringe Möglichkeit der Reproduzierbarkeit bestimmter Schichten auf kathodischem Wege die Eichung jeder einzelnen Schicht.

Tellur. Über Tellur liegen m. W. keinerlei Absorptionsmessungen im Ultrarot vor. Im Gegensatz zu Selen zerstäubte das Tellur (Schmelzpunkt 500° C) sehr langsam. Um einigermaßen brauchbare Schichtdicken

* l. c.

zu bekommen, wurde teilweise mit 0,03 Amp., 2200 Volt und bis zu 2 Stunden Zerstäubungsdauer gearbeitet. Die Spiegel sahen in der Draufsicht metallischglänzend aus, in der Durchsicht bräunlich bis violett. Kurve *a* und *b* (Fig. 2) zeigen zwei verschiedene Dicken. Die Durchlässigkeit betrug bei 0,8 μ 10% und wuchs dann mit zunehmenden Wellenlängen kontinuierlich bis auf etwa 70% bei 2,6 μ. Bei Tellur nimmt die Durchlässigkeit in viel stärkerem Maße zu als bei Selen. Ob diese Erscheinung mit der Stellung des Tellurs in der Sauerstoffgruppe zusammenhängt — Tellur zeigt inbezug auf seine chemischen Eigenschaften

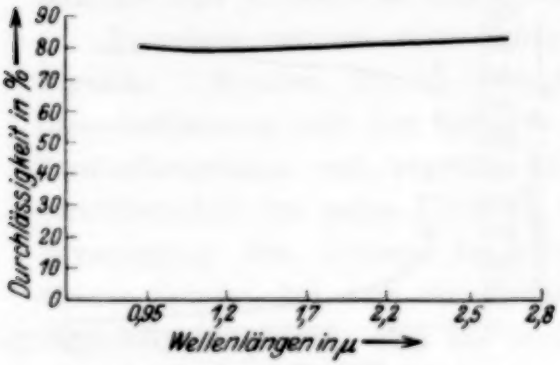


Fig. 1. Durchlässigkeitskurve von Selen.

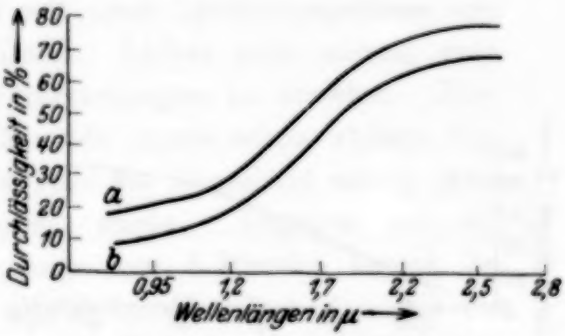


Fig. 2. Durchlässigkeitskurven von Tellur.

alle Eigenschaften eines Metalls —, soll hier nicht entschieden werden. Filtertechnisch bietet es kein derartiges Interesse, welches die umständliche Herstellung solcher Filter rechtfertigen würde.

Kohle. Kohlespiegel wurden schon von Clark* hergestellt, der aber nur von 0,5 bis 0,7 μ Absorptionsmessungen vornahm. Im Ultrarot ist Kohlenstoff in Absorption nur in Form von Ruß** und Diamant*** untersucht worden. Ich stampfte Zuckerkohle in einer pfannenförmigen Aluminiumkathode wie beim Selen zu einer fest aneinanderhängenden Masse zusammen und brachte die zu bestäubende Glasplatte wieder mit Hilfe der oben erwähnten durchbohrten Glasschale im Abstande von 80 bis 100 mm darüber an. Bei einem Gasdruck von ungefähr 0,5 mm Hg wurde mit 2000 Volt und 30 mA gearbeitet. Nach ungefähr einer Stunde erhielt ich einen Spiegel, der in der Durchsicht bräunlich aussah und im auffallenden Lichte metallisch reflektierte. Die Messung ergab (Fig. 3) eine ganz ähnliche Zunahme der Durchlässigkeit nach langen Wellen hin wie beim Tellur. Ruß** zeigt bis ins langwellige Ultrarot

* Phys. Rev. **23**, 422, 1906.
** H. Rubens u. K. Hoffmann, Berl. Ber. 1922, S. 424.
*** Ann. d. Phys. **34**, 364, 1911.

eine stetige, wenn auch langsame Durchlässigkeitszunahme. Reinkober* fand beim schlechtleitenden Diamant ganz langsame Durchlässigkeitszunahme bis zu 2,7 μ, dann tritt allerdings ein breiter, komplexer Absorptionsstreifen zwischen 2,6 μ und 6,5 μ auf, schließlich steigt die Durchlässigkeit wieder langsam proportional der Wellenlänge. Die Bogenlampenkohle weist nach den Messungen von Senftleben und Benedict** eine langsame Durchlässigkeitszunahme im Sichtbaren auf. Meine Messungen an kathodisch zerstäubter Kohle im Ultrarot in Verbindung mit denen von Clark an derselben Substanz im Sichtbaren, ergaben eine

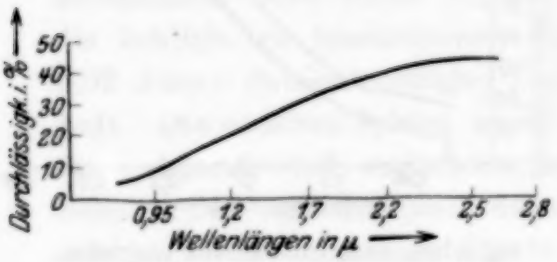


Fig. 3. Durchlässigkeitskurve von kathodischer Kohle.

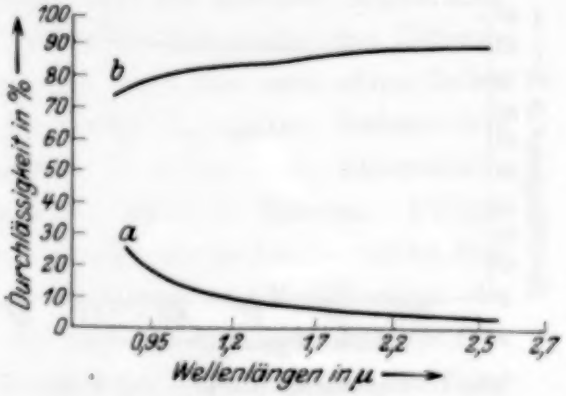


Fig. 4. Durchlässigkeitskurven von
a) Silber blauer Modifikation.
b) Silber rötlich gelber Modifikation.

rasche Zunahme der Durchlässigkeit, so daß schon bei 2,5 μ ein vorläufiges Maximum von ungefähr 50% erreicht war. Die kathodische Kohle zeigte also im Gegensatz zu anderen Kohlenarten viel steileren Verlauf der Absorptionskurve.

Silber. Untersuchungen über das Absorptionsvermögen dünner Silberschichten im nahen Ultrarot liegen vor von Hagen und Rubens***, Ingersoll**** und von Försterling und Fréedericksz†. Coblentz†† bringt in seinen „Investigations" Kurven von kolloidalem Silber. Bei Silber erhielt ich bei einer Zerstäubungsdauer von 10 Minuten und 10 mA einen Spiegel, der in der Durchsicht blau aussah und sich im Ultraroten wie die Spiegel von Hagen und Rubens verhielt. Bei 3 Minuten Zerstäubungszeit und nur 10 mA Stromstärke erhielt ich einen rötlich

* Ann. d. Phys. **34**, 364, 1911.
** Ebenda **54**, 65, 1917.
*** Ebenda **8**, 432, 1902.
**** Astrophys. Journ. **32**, 282, 1910.
† Ann. d. Phys. **40**, 201, 1919.
†† Investigations of infrared spectra, 6. Teil, S. 53. Washington 1908.

gelben Spiegel, bei dem im Gegensatz zu dem vorigen Spiegel die Durchlässigkeit mit wachsender Wellenlänge zunahm (Fig. 4). Für die Deutung dieser Erscheinung, die ich auch bei Gold beobachtet habe, sei auf die Arbeit von Dreisch und Rütten im gleichen Hefte verwiesen.

Gold. Bei Gold liegen Messungen von Hagen und Rubens* an kathodisch hergestellten Goldspiegeln und auch an Blättern echten Goldschaumes vor. Försterling und Fréedericksz** maßen das Reflexionsvermögen galvanisch vergoldeter Silberspiegel und erhielten rechnerisch die entsprechenden Werte für die Absorption. Coblentz*** berichtet über kathodische Goldschichten auf Glas.

Es gelang mir bei einem Spiegel mit einer Zerstäubungsdauer von ungefähr 7 Minuten, der im durchfallenden Lichte grün aussah, gute Übereinstimmung mit den früheren Untersuchungen zu erzielen. Eine Zerstäubungsdauer von ungefähr 10 Minuten ergab schon völlige Undurchlässigkeit im nahen Ultrarot, während das Tageslicht mäßig unter Bevorzugung des Grünen durchgelassen wurde. Dagegen sah ein dünner Spiegel, bei dem die Zerstäubungsdauer 5 Minuten betrug, im durchfallenden Lichte blau aus und zeigte dasselbe Verhalten wie die dünne Silberschicht, nämlich zunehmende Durchlässigkeit mit steigenden λ (Fig. 5)****.

b) Organische Substanzen und Farbstoffe.

Filterherstellung. Es wurden eine Reihe Anilinderivate und einige als Träger für die Farbstoffe in Betracht kommende Substanzen untersucht. Zunächst wurden die Farben in Lösungen untersucht. Die Konzentration betrug meist 1 : 100, d. h. 1 g Substanz auf 100 ccm Lösungsmittel. Weiter wurden von den Farbstoffen auf verschiedene Weise Filter hergestellt und untersucht.

1. Ausfixierte photographische Platten wurden in den Farbstofflösungen gebadet (5 bis 10 Minuten) und dann in reinem Wasser eine Minute lang abgespült. Diese Methode hat den Vorzug der Einfachheit. Nachteilig ist, daß unter Umständen ein Abwascheffekt auftritt, der besonders bei Farbstoffen mit verschwindender Absorption wie beim Auramin und Aurantia beobachtet wurde. Ein gewisser Betrag der Gelatineschicht löste sich bei der Behandlung ab. Da die Absorption

* l. c.

** l. c.

*** Bull Bur. of Stand. **14**, 653, 1919.

**** Die Goldkathode wurde von der Firma Heraeus in Hanau zur Verfügung gestellt.

der Gelatine bei den genannten Farbstoffen beträchtlich größer ist als die der Farbstoffe, so war ein länger in einer Farbstofflösung gebadetes Filter durchlässiger als ein z. B. zwei Minuten kürzer gebadetes. Deshalb wurde bei der Bestimmung der Durchlässigkeit die Filterplatte gegen eine gleichartige Platte gemessen, die ebenso lange in reinem Wasser gebadet wurde wie das Farbfilter in der Farbstofflösung. Das Badeverfahren hat den Vorteil der bequemen Handhabung und der Reproduzierbarkeit, doch hat es den Nachteil, daß es schwierig ist, die bei der Absorption wirksame Menge des Farbstoffes zu bestimmen. Deshalb

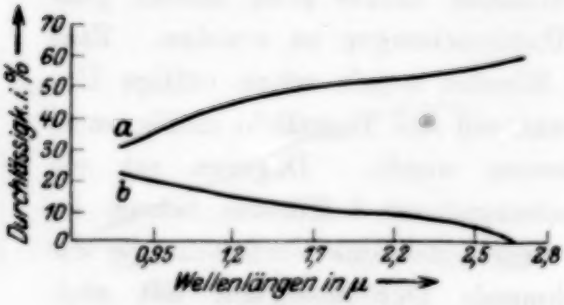


Fig. 5. Durchlässigkeitskurven von
a) Gold blauer Modifikation,
b) Gold grüner Modifikation.

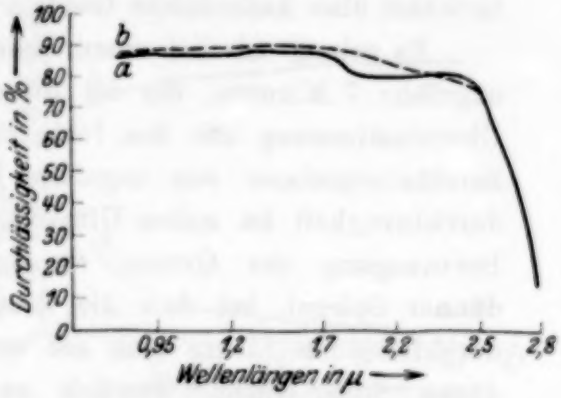


Fig. 6. Durchlässigkeitskurven von
a) Gelatine (ausfixierte Photoplatte),
b) Cellophan.

wurde es nur dazu benutzt, sich rasch ein Bild vom Kurvenverlauf der Absorption eines noch unbekannten Farbstoffes machen zu können.

2. Um auch quantitativ die im Lichtweg befindliche Farbmenge angeben zu können, wurde folgendes Verfahren benutzt: 10 g Farblösung wurden mit 1,6 g Gelatine auf 40° C erwärmt und vorsichtig durch Watte filtriert. Die so erhaltene Farbstoffgelatinelösung wurde auf sorgfältig gereinigte gut nivellierte Glasplatten aufgegossen (ungefähr 7,5 ccm auf eine Fläche von 9 . 12 cm²). So wurde eine gleichmäßige Schicht erhalten. Die so erhaltenen Filter lassen sich gut reproduzieren und ermöglichen auch quantitative Messungen.

Farbstoffträger.

1. Gelatine. Zunächst wurde eine ausfixierte photographische Platte im Bereich von 0,8 bis 2,7 μ gemessen (Fig. 6). Es ergibt sich recht gute Übereinstimmung mit den Messungen von Petit*. Die Durchlässigkeit betrug bis 1,7 μ durchschnittlich 85 %, fiel dann

* Astrophys. Journ. **66**, 43, 1927.

bis 1,8 μ auf 81%, bei 2,5 μ auf 80%. Glas ist bis 2,7 μ durchlässig und von Coblentz*, Dreisch** und anderen in den verschiedensten Sorten und Dicken untersucht worden. Auf diese Arbeiten sei verwiesen. Gelatine wurde von Coblentz*** gemessen. Es zeigt sich auch hier, daß die Wasserbanden bei 1,45 und 1,97 μ kaum oder nur schwach vorhanden sind. Bei 3 μ liegt eine ausgeprägte Bande, die wohl der OH-Gruppe zuzuschreiben ist und die man bei vielen organischen Substanzen findet. Der starke Abfall der Durchlässigkeit jenseits 2,5 μ ist auf die Überlagerung der Glasabsorption und der OH-Bande der Gelatine bei 3 μ zurückzuführen.

2. Cellophan. Cellophan ist ein im Handel erhältliches Celluloseprodukt, und zwar ein nach dem Viskoseverfahren hergestelltes Cellulosehydrat. Es ist noch nicht im Ultraroten untersucht worden. Dagegen wurden die Nitrocelluloseprodukte Celluloid, Viscoloid und Pyralin schon von Coblentz**** gemessen. Es zeigt sich, daß sie bis 2,3 μ durchlässig sind (85%) und zwischen 2,3 und 2,6 μ zahlreiche Absorptionsstreifen haben. Dann tritt der steile Abfall der Durchlässigkeit nach der OH-Bande auf, die von Herzog und G. Laski† gefunden wurde.

Meine Messung an einer Cellophanplatte von 0,03 mm Dicke ergab bis 2,2 μ rund 84% Durchlässigkeit, dann langsam Abfall auf 78% bei 2,6 μ. Hierauf setzte der steile Abfall infolge der OH-Bande ein. Schmälere Absorptionsstreifen, wie sie bei Nitrocelluloseprodukten zwischen 2,3 und 2,6 μ beobachtet wurden, traten, wie erwartet, nicht auf. Dagegen war die 2,9 μ-OH-Bande stark ausgeprägt. Bei Kollodium konnte ich die schon von Coblentz†† gemessene OH-Bande bestätigen, indem ich ein dünnes Häutchen von Kollodium (durch Ausgießen einer Alkoholätherkollodiumlösung auf Wasser gewonnen) in der kritischen Gegend durchmaß. Ebenfalls ließ sich die von Coblentz bei 3,35 μ gefundene Bande, die er der Methylengruppe CH_2 zuschreibt, nachweisen.

3. Asphalt. Asphalt untersuchte ich, weil diese Substanz auch in dünnen Schichten bis 0,7 μ undurchlässig ist. Ich hoffte so einen Träger zu erhalten, der außerdem als Filter im Sichtbaren wirkte, und im nahen Ultrarot durchlässig wäre. Ich untersuchte einen Asphaltlack mit Terpentingehalt und fand wohl infolge der besseren Dispersion, daß

* Bull. Bur. of Stand. **9**, 112, 1912.
** ZS. f. Phys. **42**, 428, 1927.
*** Bull. Bur. of Stand. **7**, 619, 1911.
**** Scient Pap. Bur. of Stand. **17**, 267, 1921.
† ZS. f. phys. Chem. **121**, 136, 1926.
†† l. c.

das schon bei Coblentz* erwähnte Durchlässigkeitsgebiet in der Gegend von 2,3 μ bei 2,28 μ eine schmale Absorptionsbande hat (Fig. 7). Die Bande bei 3,5 μ konnte bestätigt werden. Zum Auffinden der neuen Bande dürfte noch der Umstand beigetragen haben, daß ich eine ziemlich dicke Schicht des Lackes untersuchte (Sonnenlicht wurde nur noch schwach rötlich durchgelassen), während Coblentz sehr dünne Schichten des Asphaltlackes und eine Asphaltplatte von 0,1 mm Dicke verwendete.

Farbstoffe. Über das Absorptionsvermögen von organischen Farbstoffen liegen nur wenige Beobachtungsdaten vor. Donath** untersuchte die Fluoreszeinfarben Uranin, Eosin, Fluoreszein, Äskulin und Chlorophyll in wässeriger und alkoholischer Lösung. Um den Einfluß des Lösungsmittels auszuschalten, untersucht er auch eine gelatinöse Farbschicht. Es ergab sich, daß die genannten Stoffe im nahen Ultrarot keinerlei Absorption aufwiesen. Von Coblentz*** wurden die Absorptionskurven von festem Fuchsin und Cyanin aufgenommen. Die Schichten wurden durch Schmelzen von Farbkristallen auf Steinsalzplatten erhalten. Die Kurven waren einander sehr ähnlich. Die Durchlässigkeit nahm von 0 % bei 0,7 μ bis auf 60 % bei 2,3 μ zu. Dann zeigte sich eine flache Bande mit dem Maximum bei 3,5 μ. 1915 erschien eine Arbeit von Johnson und Spence**** über eine Reihe von Anilinfarbstoffen, die ebenfalls in fester Form als Niederschläge auf Steinsalzplatten bis 2,5 μ untersucht wurden. Eine Anzahl dieser Farbstoffe sind auch von mir untersucht worden. Die Übereinstimmung mit Johnson und Spence ist in Anbetracht der Verschiedenheit der Schichtdicke und des verschiedenen Auflösungsvermögens (Steinsalzprisma bei Johnson und Spence) befriedigend. Auch erschwert der kleine Maßstab der Kurven der genannten Verfasser einen Vergleich. An anderer Stelle gibt Coblentz† an, daß

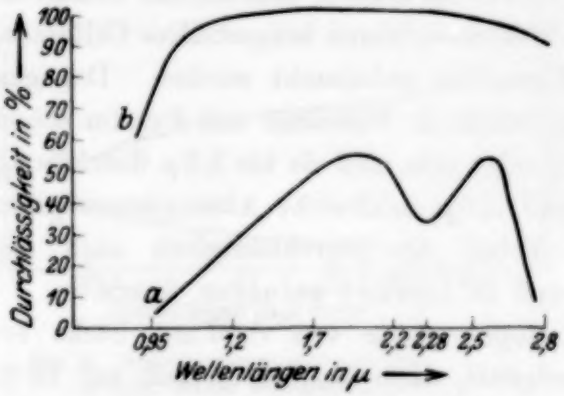


Fig. 7. Durchlässigkeitskurven von Asphaltlack. a) Rütten. b) Coblentz.

* Investigations of infrared spectra, 6. Teil, S. 48. Washington 1908.
** Wied. Ann. **58**, 619, 1896.
*** Phys. Rev. **16**, 119, 1903.
**** Ebenda **5**, 349, 1915.
† The Optician **58**, 265, 1920.

Farbstoffe auf Celluloid keinerlei Schutz gegen Wärmestrahlen bieten. Leider gibt er nicht an, welche Farbstoffe verwendet wurden und bei welchen Wellenlängen. Höchstwahrscheinlich wurde die Gesamtstrahlung gemessen. Eine von Gibson* 1922 herausgebrachte Arbeit über Lebensmittelfarben möchte ich noch erwähnen, doch beschränkt sich dieselbe auf einen Spektralbereich unter 1,36 μ.

Triphenylmethanfarbstoffe. Im Anschluß an Johnson und Spence untersuchte ich zunächst das Parafuchsin (salzsaures Pararosanilin). Summenformel $= C_{19}H_{18}N_3Cl + 4H_2O$.

Die Kurve der alkoholischen Lösung 1:200 erwies sich von 0,8 μ bis kurz vor 2 μ als durchlässig. Dann wurde wegen der starken Absorption des Lösungsmittels das obenerwähnte Badeverfahren angewendet. Eine ausfixierte photographische Platte wurde in einer wässerigen Fuchsinlösung (1:1000) gebadet. Es traten bis 2,7 μ keinerlei Absorptionsbanden auf. Der Kurvenverlauf zeigte vom Sichtbaren bis 2,3 μ leichte Durchlässigkeitszunahme, dann nahm die Durchlässigkeit nach längeren Wellen hin wieder ab, was im Einklang mit den Messungen von Coblentz** steht.

Als zweiter Farbstoff der Triphenylmethangruppe wurde Brillantgrün unter denselben Bedingungen wie Fuchsin behandelt. Brillantgrün hat die Summenformel $C_{27}H_{33}N_2 . SO_4H$. Nur war es hier möglich, sowohl bei der alkoholischen Lösung sowie bei der wässerigen Badelösung eine Konzentration von 1:100 zu benutzen. Es traten genau dieselben Erscheinungen wie beim Fuchsin auf. Die Grundabsorption betrug 8%.

Um eine möglichst genaue Kurve eines Triphenylmethanfarbstoffes zu erhalten, wurde ein von Johnson und Spence noch nicht untersuchter Farbstoff behandelt, Kristallviolett, mit der Summenformel $C_{25}H_{30}N_3 + 9H_2O$. Von diesem Farbstoff wurde nach sämtlichen beschriebenen Verfahren Filter hergestellt. Außer Alkohol wurde noch Chloroform als Lösungsmittel verwandt. Die Lösungsverhältnisse waren bei den Gelatineschichten 1:10000, 1:1000, 1:500, bei den Lösungen in Alkohol und Chloroform 1:100. Es ergab sich eine Kurve mit geringer Grundabsorption, die je nach der Konzentration zwischen 4 und 10% schwankte. Stellen selektiver Absorption waren in dem gemessenem Bereich von 0,8 bis 2,7 μ nicht festzustellen. Der skizzierte Verlauf lag bei allen drei Farbstoffen dieser Gruppe vor.

Bei Auramin O, einem Farbstoff der Diphenylmethangruppe mit der Summenformel $C_{17}H_{22}N_3Cl$, hatte ein nach dem Badeverfahren in einer für

* Scient. Pap. Bur. of Stand. **18**, 121, 1922.

** Phys. Rev. **16**, 119, 1903.

die Aufnahmefähigkeit der Gelatine höchstmöglichen Konzentration (1 : 250) der Farblösung hergestelltes Filter eine so verschwindende Grundabsorption, daß der obenerwähnte Abwascheffekt beobachtet wurde. Die unbehandelte Gelatineplatte absorbierte etwas mehr als die in der Farbstofflösung gebadete. Auch nach Ausschaltung dieser Fehlerquelle lag die Grundabsorption von Auramin stets dicht bei 0%.

Aurantia, ein Nitrofarbstoff von der Summenformel $C_{12}H_8O_{12}N_6$, wurde in alkoholischer Lösung (1 : 200) und nach dem Badeverfahren (1 : 500) behandelt. Es ergab sich ein fast geradliniger Kurvenverlauf mit einer Grundabsorption von rund 2,5%.

Chrysoidin, ein basischer Azofarbstoff mit der Summenformel $C_{12}H_{13}N_4Cl$, wurde in einer alkoholischen Lösung von 1 : 50 untersucht. Aber auch bei dieser starken Konzentration, bei welcher nur noch wenige Prozent des sichtbaren Lichtes durchgelassen wurden, traten keine ausgeprägten ultraroten Banden auf. Es herrschte eine durchschnittliche Grundabsorption von 15%. Dagegen lassen Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf das Vorhandensein sehr schwacher Banden vermuten. Besonders gilt dies für eine Bande bei 2,1 μ. Die Messungen gestalteten sich schwierig, da die Ausschläge infolge des Lösungsmittels recht klein waren, und Abweichungen um ein Skalenteil 25 bis 30% Fehler hervorriefen. Auch Johnson und Spence* finden in der angegebenen Gegend Andeutung von schwachen Banden.

Alizarin-Cyanin-Grün K ist ein Antrachinonfarbstoff mit der Summenformel $C_{28}H_{20}O_8N_2S_2Na_2$. Untersucht wurde das übliche nach dem Badeverfahren hergestellte Gelatinefarbfilter (1 : 300). Trotz starker Absorption im Sichtbaren trat im Ultrarot nur eine äußerst geringe Grundabsorption auf. Es wurde nun der Versuch gemacht, mehr absorbierende Substanz in den Lichtweg zu bringen, indem ich eine Gelatinelösung mit stärkerem Farbstoffzusatz auf einer Glasplatte eintrocknen ließ. Ungeachtet des Gelatinezusatzes trat ein Auskristallisieren ein, was für das Auge durch mattes Aussehen und verminderte Durchlässigkeit im Sichtbaren, und meßtechnisch durch völlige Änderung des Kurvenverlaufs im Ultraroten erkennbar war. Die Durchlässigkeit nahm mit längeren Wellen stark zu, wobei die Kurve den Verlauf der Absorptionskurven kolloidaler Substanzen zeigte.

Alle oben untersuchten Farbstoffe hatten, selbst in Konzentrationen, die das sichtbare Licht kaum mehr durchließen, im Ultrarot eine äußerst

* l. c.

geringe Grundabsorption. Ich wählte also einen schwarzen Farbstoff, der ja im Sichtbaren gleichmäßig undurchlässig ist, und zwar Nigrosin, einen schwarzen Azinfarbstoff unbekannter chemischer Konstitution. Es ergab sich (Fig. 8), daß ein nach dem Gießverfahren hergestelltes Gelatinenigrosinfilter (1:200) bei 0,95 μ 12,5 % Durchlässigkeit, bei 1,2 μ 45 % und von 1,7 bis 2,6 μ durchschnittlich über 80 % Durchlässigkeit aufwies. Im Sichtbaren war das Filter so gleichmäßig undurchlässig, daß die Mittagssonne nur noch als schwach weiße Scheibe zu erkennen war.

Bei fast allen untersuchten Farbstoffen tritt völlige Durchlässigkeit oder geringe Grundabsorption ein. Wir bekommen also dasselbe Bild, das wir auch beim Untersuchen einer beliebigen, im Sichtbaren farblosen, organischen Substanz bei gleicher Schichtdicke erhalten hätten. Denn nach den bisher vorliegenden Messungen sind die in dem von mir untersuchten Bereich liegenden Oberbanden des Rotationsschwingungsspektrums organischer Substanzen bei den geringen Konzentrationen, die ich benutzt habe, nicht nachweisbar. Die sehr starke Absorption im Sichtbaren bei den untersuchten Farbstoffen, die sich teilweise zur praktischen Undurchlässigkeit steigerte und die wohl auf das Elektronenschwingungsspektrum zurückzuführen sein dürfte, erstreckt sich bei den untersuchten Farbstoffen nicht über 1 μ hinaus. Nur beim Nigrosin reicht die Absorption bis zu etwas längeren Wellen, so daß erst bei 2,0 μ eine Durchlässigkeit von über 80 % erreicht wird. Ein ähnliches Übergreifen des sichtbaren Absorptionsspektrums in den Anfang des Ultraroten tritt, wie Dreisch* nachgewiesen hat, auch bei Lösungen anorganischer farbiger Salze und bei Farbgläsern auf. Das oben beschriebene Verhalten der organischen Farbstoffe ist filtertechnisch von großer Bedeutung. Denn es ist möglich, bei den organischen Farbstoffen reproduzierbare zu quantitativen Messungen benutzbare Filter herzustellen, was bekanntlich bei den dünnen Schichten der Metalloide und Metalle nicht der Fall war. Zwar fehlt es auch hier an scharf begrenzten schmalen Durchlässigkeitsgebieten im Ultrarot, jedoch

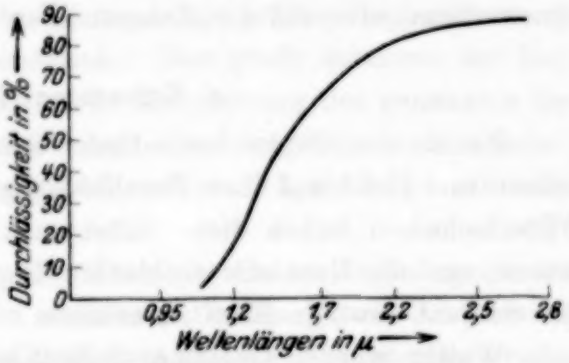


Fig. 8. Durchlässigkeitskurve von Nigrosin.

* ZS. f. Phys. **40**, 714, 1927.

sind die organischen Farben für die Ultrarotmeßtechnik deshalb von Bedeutung, weil man durch Verwendung eines geeigneten Farbstoffes oder durch Kombinationen von einigen derselben, das Ultrarotspektrum vor Störungen durch sichtbare Strahlen schützen kann. Die Untersuchung eines schwarzen Farbstoffes (Nigrosin) ist ein Anfang in dieser Richtung.

Wie schon oben erwähnt, muß bei Verwertung meiner Kurven für Filterzwecke berücksichtigt werden, daß zur Absorption des Farbstoffes noch die Absorption des Farbstoffträgers (z. B. Cellophan oder Gelatine auf Glas) hinzutritt. Ich habe es vorgezogen, die Kurven getrennt zu zeichnen, da es leichter ist, aus den einzelnen Kurven die Gesamtabsorption zu kombinieren, als aus der nur für eine bestimmte Schichtdicke gültigen Summationskurve auf die Komponenten zu schließen.

c) Zusammenfassung.

Es wurden dünne kathodische Schichten von Selen, Tellur, Kohle, Silber und Gold auf ihre Durchlässigkeit von 0,8 bis 2,7 μ untersucht. Filtertechnisch haben diese Substanzen keine Vorzüge, die groß genug wären, um die Nachteile (schlechte Reproduzierbarkeit, Empfindlichkeit der Schicht usw.) in Kauf zu nehmen.

Weiter wurden Gelatine, Cellophan und Asphalt auf ihre Eignung als Trägersubstanzen für ultrarote Farbstoffilter untersucht. Es wurden Versuche über die Herstellung von Filtern und ihre Reproduzierbarkeit gemacht.

Die Untersuchung einer Anzahl Farbstoffe zeigte, daß bei den bei Lösungen möglichen Konzentrationen die sehr starke sichtbare Absorption, bald einer sehr starken Durchlässigkeit im Ultrarot weicht.

Die Anwendung stärkerer Konzentrationen, z. B. durch Anwendung farbübersättigter Gelatine, gelang nicht, weil dann im Ultraroten die Durchlässigkeitskurve trüber Medien auftritt.

Filtertechnisch sind diese Stoffe geeignet, um Teile des sichtbaren Spektrums vom Ultrarot zu trennen. Ein Nigrosinfilter wurde hergestellt (0,6 g Gelatine auf 100 ccm einer Nigrosinlösung 1 : 200), welches bis 1,1 μ praktisch undurchlässig, von 2,0 bis 2,6 μ eine Durchlässigkeit von über 80 % hat.

Ich habe den Herren Konen, Pflüger und Dreisch für Apparate und Förderung, den Herren Dilthey und Wizinger für chemische Präparate und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für Mitbenutzung ihrer Hilfsmittel zu danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über Sensibilisierung photographischer Platten und Aufnahmen verschiedener Spektren im nahen Ultraroten.

Von **P. Lueg** in Bonn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Die genaue Erforschung des nahen Ultrarotspektrums scheiterte bisher an der Unempfindlichkeit der photographischen Platten. Diese Unempfindlichkeit erschwerte die Verwendung großer Dispersionen, ja machte sie zuweilen geradezu unmöglich. Das große Interesse der Herstellung günstigerer Bedingungen für die Erforschung des genannten Gebietes veranlaßte Herrn Prof. Konen, mir die Anregung zu einer Arbeit zu geben, über deren Ausführung und Resultate ich im folgenden kurz berichten möchte*.

Das Augenmerk war bei meiner Arbeit besonders darauf gerichtet, eine möglichst große Dispersion zu erreichen, die eine genaue Ausmessung der Linien gestattete und ein Auflösen von auftretenden Banden ermöglichte auch bei relativ kurzer Belichtungszeit. Die Spaltbreite sollte dieselbe sein wie im Sichtbaren. Bisher scheiterte die Erreichung dieses Zieles an der Unempfindlichkeit der photographischen Platten. Man mußte entweder auf große Dispersion verzichten oder die Belichtungszeit außerordentlich lang ausdehnen, bis zu 60 Stunden. Bei solch langen Belichtungszeiten ist schon deshalb keine große Genauigkeit zu erzielen, weil es nicht gelingt, die Apparatur, Temperatur des Raumes usw. so konstant zu halten, wie dies bei kürzeren Belichtungszeiten möglich ist. Die bisherigen Sensibilisierungsverfahren reichten also nicht aus.

Das Dicyanin, mit dem früher viel sensibilisiert wurde, ist ein Farbstoff, der die Empfindlichkeit der Platte herabsetzt, so daß eine nachträgliche Hypersensibilisierung der Platte die Empfindlichkeit nicht in dem gewünschten Maße steigert. Außerdem tritt durch starke Hypersensibilisierung eine Verschleierung auf, die feinere Linien verdeckt. Hypersensibilisiert man aber geringer, so treten sie wegen der schlechten Empfindlichkeit der Platte überhaupt nicht auf.

* Einen Bericht darüber gab ich schon auf der Tagung des Gauvereins Rheinland und Westfalen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Dortmund am 29. Juni 1929.

Nach meinen Versuchen ist mit guten panchromatischen Platten das Ende des Sichtbaren 6800 Å sehr leicht aufzunehmen. Die für Spektralaufnahmen an großen Gittern in Betracht kommenden Platten weisen schon eine Empfindlichkeit von 17 bis 18° Scheiner auf. Mit diesen kann man Spektren in relativ kurzer Zeit aufnehmen.

Für meine Versuche mit Neocyanin bildete der Ausgangspunkt zunächst die Tatsache, daß das Sensibilisierungsband des Neocyanins schon bei 6000 Å beginnt und von da aus langsam ansteigt bis zum Maximum bei etwa 8600 Å, um von da an steil nach 9000 Å abzufallen, ferner die Beobachtung, daß die Empfindlichkeit der Platten durch das Neocyanin nicht zu sehr herabgesetzt wird und durch Hypersensibilisierung keine Verschleierung eintritt. Ich variierte die Versuchsbedingungen hinsichtlich der Konzentration des Farbstoffes, des Alkohols im Sensibilisierungsbad und der Konzentration des Ammoniaks bei der Hypersensibilisierung, die Temperatur und die Zeitdauer der Bäder sowie die Trocknungstemperatur.

Die so präparierten Platten fanden Verwendung bei eigenen und kürzlich von Herrn Prof. Mecke* ausgeführten Arbeiten, die demnächst zur Veröffentlichung gelangen werden. Es wurde in der Gegend von 8000 bis 9000 Å bei einer Dispersion von 2,6 Å/mm eine Belichtungszeit von etwa 3 bis 30 Minuten benötigt. Das für die Sensibilisierung der Platten verwendete Rezept war folgendes:

1,5 ccm Neocyanin (Vorratslösung 1 : 2000 in Alkohol), 30 ccm Äthylalkohol, 70 ccm Wasser. Hierin wurden die Platten 60 Sek. gebadet. Danach 25 Sek. lang in absoluten Alkohol gelegt. Dann mit Hilfe eines Ventilators möglichst schnell getrocknet bei einer Temperatur von etwa 27°C. Die Badezeit der Hypersensibilisierung betrug 45 Sek. Das Bad bestand aus einer Lösung von 7,5 ccm 28%igem Ammoniak auf 100 ccm Wasser. Die Temperatur der Bäder betrug etwa 10 bis 12° C. Hiernach wurde wieder schnell getrocknet.

Bei Verwendung eines anderen Rezeptes, das sich von dem ersten nur dadurch unterschied, daß der Alkohol fehlte, die Badezeit des Sensibilisierungsbades nur 40 Sek. betrug und das Bad in absolutem Alkohol ganz wegfiel, erzeugte ein breiteres Absorptionsgebiet. Das Neocyanin betrug hier 2 ccm auf 100 ccm Wasser.

Ich untersuchte nach verschiedenen Rezepten eine große Anzahl von Platten und fand, daß sich folgende Platten am besten für die Sensibili-

---

* R. Mecke, Vortrag auf der Tagung des Gauvereins der Deutsch. Physik. Gesellsch. in Dortmund am 29. Juni 1929.

sierung eignen: Agfa Normal 15° Scheiner, Illford Impress etwa 11° Scheiner, Lomberg-Tiefdruck und Gevaert-Tiefdruckplatten. Die besten Resultate erzielte ich mit Agfa-Normalplatten. Sämtliche genannten Platten zeichnen über das Gebiet von 9000 Å hinaus nur bei längeren Belichtungszeiten.

Um das Gebiet von 9000 Å bis 10000 Å leichter zu erschließen, ging ich bei meinen weiteren Arbeiten von der Beobachtung aus, daß die sogenannten Schumannplatten, wenn sie sensibilisiert werden, ein viel stärkeres und breiteres Sensibilisierungsband zeigen, als die anderen Platten. Ich sagte mir, daß das breitere Sensibilisierungsband wohl mit dem Schwefelsäurebad dieser Platten im Zusammenhang stehen müsse. Ich badete daher die Platten in verdünnter Schwefelsäure. Ich verringerte die Konzentration der Schwefelsäure und verkürzte die Badezeit gegenüber dem Schumannrezept wesentlich, um auf diese Weise zu verhüten, daß die Gelatine zu sehr aufgelöst wurde, was die Empfindlichkeit der Platte verringert hätte. Durch Variierung der Versuchsbedingungen fand ich, daß auch hier eine bestimmte Badezeit, eine bestimmte Konzentration der Schwefelsäure, eine bestimmte Temperatur das Optimum für die Sensibilisierung und Hypersensibilisierung ist.

Die Platten wurden, nachdem sie eine Stunde lang in 10 ccm H_2SO_4 vom spez. Gew. 1,19 auf 100 ccm dest. Wasser gebadet wurden, bei einer Temperatur von 18° C, etwa 2 Stunden in fließendes Wasser gelegt, getrocknet und jetzt mit dem Farbstoff Neocyanin behandelt. Das Resultat war, daß die Bande viel breiter und bedeutend intensiver war.

Bisher erzielte ich gute Resultate, wenn ich 4 ccm Neocyanin (1:2000) auf 100 ccm Wasser verwendete, die Platten schnell trocknete und mit 7,5 ccm Ammoniak auf 100 ccm Wasser hypersensibilisierte. Die Temperatur der Bäder betrug etwa 10° C und die des Trocknens etwa 27° C.

Diese Platten ermöglichten Absorptionsaufnahmen auch zwischen 9000 Å und 10000 Å in 12 Stunden bei derselben Dispersion von 2,6 Å/mm.

Ganz allgemein ist zu sagen, daß die obigen Sensibilisierungsmethoden die Möglichkeit an die Hand geben, die Platten für jede gewünschte Aufnahme geeignet zu machen.

Die nichtsensibilisierten Platten differieren bekanntlich stark in der Empfindlichkeit und in der Korngröße und werden durch eine Behandlung (Sensibilisierung und Hypersensibilisierung) verschieden beeinflußt. Hält man die oben gegebenen Vorschriften genau ein, so findet man, daß sich auch nach der Hypersensibilisierung das Korn nicht mehr störend geltend

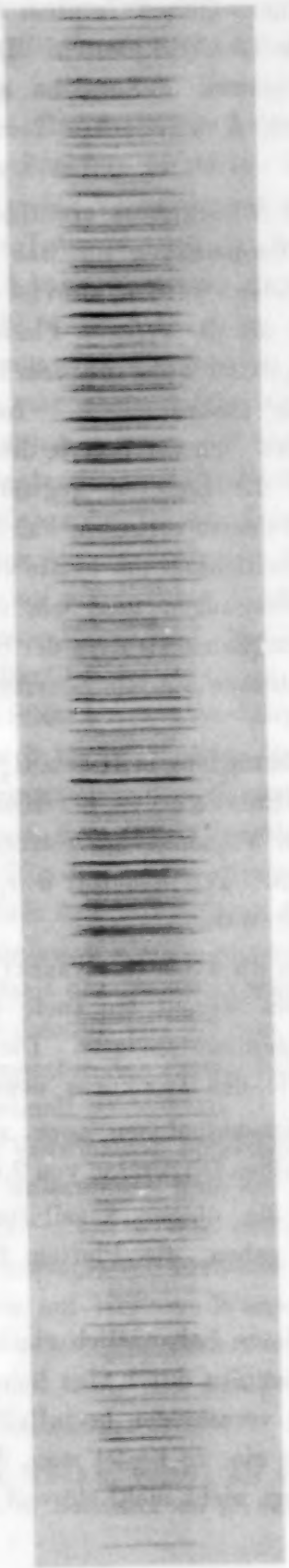


Fig. 1.

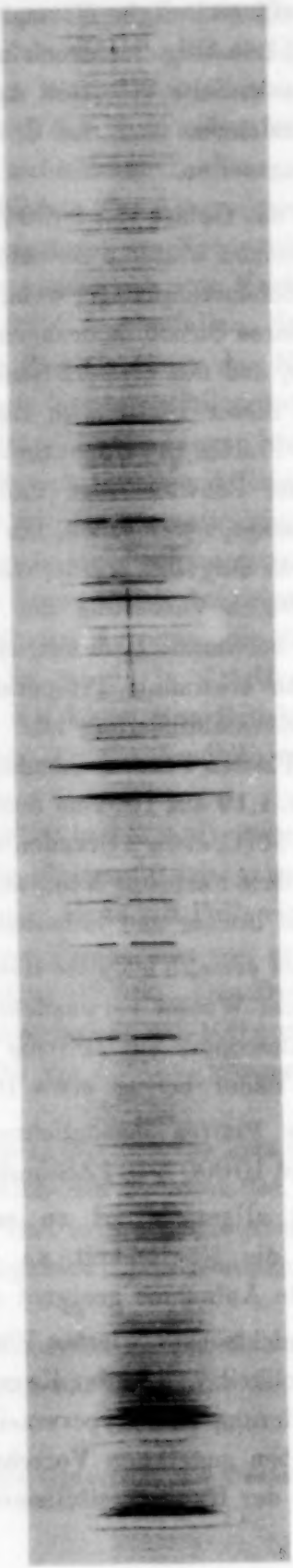


Fig. 4.

macht bei der Messung der Platten. Die Korngröße der verwendeten Platte (Tiefdruckplatte), 10 bis 12° Scheiner, ist verhältnismäßig fein, so daß die durch die Bearbeitung entstandene Vergrößerung des Kornes nach mikroskopischen Beobachtungen derjenigen empfindlicher panchromatischer Platten gleichkommt, bzw. überlegen ist. Man wird durch richtige Platten- und Rezeptwahl für jede gewünschte Aufnahme auch hinsichtlich der Breite des Sensibilisierungsmaximums geeignete Bedingungen herstellen können. Platte und Rezept müssen sich nach der Intensität der Lichtquelle richten. Auch für die Wahl des Entwicklers kommen ganz bestimmte Gesichtspunkte in Frage, auf die ich hier nicht näher eingehe.

Weiterhin berichte ich über einige Spektralaufnahmen, die auf Grund des obigen Verfahrens gemacht worden sind. Dieselben wurden ausgeführt an einem Konkavgitter von 6,47 m Krümmungsradius und einer Dispersion von 2,6 Å/mm in erster Ordnung.

Fig. 2.

Fig. 3.

Es ist zunächst hinzuweisen auf eine Arbeit von Frl. Querbach*. Es handelt sich um Aufnahmen von Spektren im nahen Ultraroten: Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Lanthan, Eisen, und um ein durch Kohlenelektroden hervorgerufenes Bandenspektrum. Diese Aufnahmen wurden zwar auf Grund eines schon verbesserten Sensibilisierungsverfahrens gemacht, aber man benötigte zum Teil doch noch eine Belichtungszeit bis zu 8 Stunden und arbeitete nicht unter günstigen Bedingungen. Auch war das eben erwähnte durch Kohle hervorgerufene Spektrum trotz der langen Belichtungszeit sehr schwach. Vor allem

* Siehe S. 109.

aber fehlte noch eine Methode, die bei genauer Handhabung jedes Fehlresultat ausschloß.

Dieses selbe im Kohlebogen hervorgerufene Spektrum nahm ich später wieder auf Platten auf, die in der neuesten Art sensibilisiert waren. Die Bedingungen waren im übrigen die gleichen. Jetzt genügte eine halbe Stunde Belichtung. Ein Stück einer solchen Aufnahme ist in Fig. 1 wiedergegeben. Dieses zwischen 8000 und 9000 Å sehr intensiv auftretende Spektrum wird zurzeit genauer bearbeitet.

Außer den genannten Elementen sind zahlreiche andere, z. B. auch Rubidium und Cäsium aufgenommen worden. Diese Spektra wurden schon früher von Meissner u. a. photographiert. Infolge der gesteigerten Empfindlichkeit wurden nur Belichtungszeiten von 2 bis 3 Minuten benötigt. Wie bekannt, sind die Linien des Rubidiums und Cäsiums stark verbreitert. Die umgekehrten Linien sind sehr gut definiert, so daß die Umkehrung gemessen werden kann. Die Linie der Hauptserie (Cäsium) 8521 Å ist in Fig. 2 ohne Vergrößerung wiedergegeben. Fig. 3 zeigt einige Rubidiumlinien bei 7600 Å, in denen die Absorptionslinien des atmosphärischen Sauerstoffs sichtbar sind.

Von den seltenen Erden wurden unter anderen aufgenommen das Praseodym und das Neodym. Diese Aufnahmen wurden gemacht mit einem schon von Grebe und Konen beschriebenen Miniaturbogen. Dieser brannte mit 170 Volt und 1 Amp. Zur besseren Ausnutzung der Lichtquelle wurde hinter diesen Bogen ein Parabolspiegel gestellt. Diese letztere Anordnung eignet sich besonders für Untersuchungen, bei denen wenig Substanz vorhanden ist, und dort, wo die Verunreinigung der Kohle verhindert werden soll. Ein konstantes Brennen des Bogens wurde erreicht dadurch, daß die untere Elektrode kugelförmig ausgehöhlt und hier Praseodym oder Neodym-Oxydhydrat zu einer Perle zusammengeschmolzen wurden und von hier aus der Bogen nach der oberen Elektrode hinüberging. Die Stromstärke konnte bequem konstant gehalten werden. Eine Untersuchung dieser Spektra ist im Gange. Das gleiche gilt von dem Bogenspektrum des Vanadiums.

Bei der Ausprobierung geeigneten Elektrodenmaterials zwischen 8000 und 9000 Å fand ich bei einer Untersuchung von Silber noch Bandenspektren oberhalb 8000 Å (s. Fig. 4). Auch dieses Spektrum wird untersucht.

Endlich sind auch das Kupfer- und das Zinkspektrum, welches ich unter Verwendung von Messing als Elektrodenmaterial aufnahm, in Bearbeitung.

Eine letzte Untersuchung brachte das Jodspektrum in Absorption bei einer Temperatur von etwa 100° oberhalb 8000 Å, worüber demnächst eine Veröffentlichung erfolgt.

Die vorliegende Mitteilung ist nur eine vorläufige. Inzwischen ist mein Verfahren auch bei einer Reihe anderer aus diesem Institut hervorgegangener Arbeiten mit Erfolg benutzt worden.

Mein besonderer Dank gilt der Agfa-Gesellschaft, die mir bereitwilligst Plattenmaterial zur Verfügung stellte, und der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, aus deren Mitteln auch meine Arbeit unterstützt wurde.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ausmessung des Funkenspektrums des Jods.

Von **Wolfram Kerris** in Bonn.

(Eingegangen am 12. August 1929.)

Das mit Geisslerröhren erzeugte Funkenspektrum des Jods wird zwischen 7468 und 2562 an einem Rowlandschen Gitter photographiert und die Platten werden ausgemessen. Es wird eine Sichtung des Zahlenmaterials versucht und eine Tabelle der Bogenlinien nach anderen Autoren gegeben. Zum Schluß erfolgt eine Zusammenstellung der Linien mit Feinstruktur.

Von den verschiedenen Kolumnen des periodischen Systems ist diejenige der Halogene spektroskopisch relativ wenig bekannt. Es fehlt nicht nur an Analysen, die angesichts der besonderen Stellung der Elemente voraussichtlich auf Schwierigkeiten stoßen werden, sondern es fehlt auch an Messungen.

Während bei den anderen Halogenen bereits eine Reihe von Messungen vorliegen, ist das Funkenspektrum des Jods, oder vielmehr das Gemisch der Spektra, das im allgemeinen als Funkenspektrum bezeichnet wird, noch wenig genau bekannt. Die älteren Messungen findet man in Band V des Kayserschen Handbuches* zusammengestellt, auf den auch bezüglich der Literatur ein für allemal Bezug genommen wird. Es ist hier nur die neuere Literatur angegeben, soweit sie im Rahmen der vorliegenden Arbeit wesentlich zu sein scheint. Außerdem sei auf die Fortsetzung des Handbuchs der Spektroskopie hingewiesen. Das Ziel meiner Arbeit liegt zunächst in einer Feststellung der Wellenlängen. Die nähere Untersuchung der eigentlichen Feinstrukturen, die von Wood und Kimura** beschrieben worden sind, sowie die Frage der Zeemaneffekte***, die von denselben Verfassern schon angeschnitten worden ist, sollen mit anderen verwickelteren Fragen bei einer späteren Gelegenheit behandelt werden.

In früherer Zeit bestanden erhebliche Schwierigkeiten in der technischen Behandlung der Halogene in Vakuumröhren, so daß es nicht gelang, lichtstarke und betriebssichere Lichtquellen, wie sie zu Aufnahmen mit großer Dispersion benötigt werden, herzustellen. Deshalb sind einige Angaben über die benutzte Versuchsanordnung besonders wichtig.

---

* H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. V. Leipzig, Verlag von S. Hirzel, 1910.

** R. W. Wood und M. Kimura, Band and line spectra of iodine. Astrophys. Journ. **46**, 181—196, 1917.

*** R. W. Wood und M. Kimura, Zeeman-Effect of complex lines of iodine. Astrophys. Journ. **46**, 197—205, 1917.

Versuchsanordnung. Bekanntlich greifen die Halogene, namentlich in Gegenwart von Feuchtigkeit, die Metalle der Luftpumpen, Fette, Kitte und Elektroden sehr stark an und erschweren länger dauernde Expositionen. Ich habe mich daher bei meinen Aufnahmen eines Kniffes bedient, der von Hagenbach und Konen in ihrem Atlas der Spektren angegeben ist und darin besteht, statt des Jods selbst eine Verbindung in die Vakuumröhre einzuführen. Als solche empfiehlt sich Aluminiumjodid, das leicht verdampft und unter dem Einfluß der Entladung hinlänglich dissoziiert, um einen ausreichenden Dampfdruck zu geben. Ein weiterer Vorteil besteht darin, Aluminiumelektroden verwenden zu können. Es entsteht ein Gleichgewicht, das man durch Erhitzen der Röhre auf zweckmäßige Temperaturen passend regeln kann. Als Verunreinigung erscheinen allerdings einige Aluminiumlinien, wie das schon Fräulein Bögemann* beschrieben hat.

Zur Erregung der Röhre wurde ein Induktorium mit rotierendem Unterbrecher und parallel geschalteter Kapazität benutzt. Ohne Funkenstrecke leuchtet die Röhre bei höherem Dampfdruck blauviolett. Dies erklärt sich, wie schon frühere Beobachter hervorgehoben haben, durch das Auftreten diffuser Banden im Blauviolett. Das Linienspektrum verschwindet nicht ganz, aber es tritt an Intensität stark zurück. Sobald die Funkenstrecke in Tätigkeit gesetzt wird (Erhöhung der mittleren Stromdichte?), schlägt die Entladung in ein intensives Grün um. Bei höheren Drucken ist die Entladung umgeben von einer rötlichen Hülle, die in weiterer Entfernung bräunliche Farbe annimmt und in entfernte Teile der Entladungsbahn eindringt. Meine Aufmerksamkeit galt zunächst der grünen Entladung, da hier das Linienspektrum am intensivsten auftritt. Es wurden Röhren der üblichen Form benutzt, entweder aus Glas oder aus Quarz. Die Kapillaren hatten 1 bis 3 mm Durchmesser und wurden in Querdurchsicht verwendet, nicht in Längsdurchsicht, da sich auf den Röhrenwänden gegenüber der Kapillare ein undurchsichtiger Niederschlag bildet.

Die Aufnahmen wurden an einem großen Rowlandschen Gitter mit 80 000 Strichen und 6,4 m Radius gemacht. Die Dispersion beträgt in erster Ordnung etwa 2,4 Å pro Millimeter. Bis zur Wellenlänge 3100 wurde die erste Ordnung benutzt; die kürzeren Wellenlängen wurden in zweiter Ordnung photographiert, da hier die Intensität in erster Ordnung schlecht war.

Theoretische Erwägungen, wie experimentelle Untersuchungen ergeben, daß bei mir noch Linien getrennt werden können, wenn ihr Abstand 0,12

* E. Bögemann, Beiträge zur Kenntnis der Spektra der Halogene. Unveröffentlichte Dissertation Münster.

bis 0,14 Å beträgt. Hieraus folgt, daß die meisten Linien, bei denen Wood und Kimura mit einem Stufengitter großer Auflösung Feinstruktur fanden, bei mir nicht oder nur andeutungsweise aufgelöst wurden. Angesichts der Tatsache, daß es sich also bei den Linienmessungen vielfach tatsächlich um Schwerpunktsbestimmungen von „blends" handelt, scheint es nicht lohnend, den Versuch zu machen, die Genauigkeit weiter zu steigern, als hier geschehen ist. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, wurden regelmäßig die hundertstel Ångström, vielfach die tausendstel erhalten, was für die zunächst anzustrebende Analyse des Baues des Spektrums vollkommen genügen dürfte. Dazu kommt, daß bei diesem Verfahren auch eine zu längeren Expositionen ausreichende Lichtstärke erzielt wird, was für das Ultraviolett von besonderer Wichtigkeit ist, da hier Messungen ganz fehlen, abgesehen von den an den Photographien abgelesenen Zahlen von Hagenbach und Konen.

Die Schärfe der einfachen Linien entspricht derjenigen des Eisenbogens, der als Vergleichslichtquelle benutzt wurde. Die Technik des Ausmessens war die bekannte hier übliche; die Intensitäten wurden gleichfalls in der üblichen Weise gegen Nachbarlinien abgeschätzt.

Beschreibung der Tabellen. Die Tabellen enthalten eine Zusammenstellung meiner Messungen mit denen von Wood und Kimura, und unterhalb von 4632, wo letztere Messungen aufhören, sind die Intensitäten nach Konen und nach Exner und Haschek beigefügt*. Die letzte Spalte enthält die nach meinen Messungen berechneten Schwingungszahlen auf das Vakuum korrigiert.

Erklärung der gebrauchten Abkürzungen.

\+ vor meinen Dezimalen: Die Linie ist nur in einer Meßreihe festgestellt.
\+ vor Woods Messungen: Bogenlinie (vgl. weiter unten).

In der Spalte Bemerkungen bedeutet:

v = verbreitert,
u = unsch rf,
unsym. = unsymmetrisch,
do. = doppelt,
Gr. = Linie mit Feinstruktur (die Linie blieb an der Grenze der Auflösung, die einzelnen Komponenten konnten nicht getrennt werden).

Linien, die sicher als Verunreinigungen erkannt wurden, sind in der Tabelle fortgelassen, in Zweifelsfällen ist das betreffende Element mit Fragezeichen angegeben.

Hinter der letzten Spalte bedeutet: F = Feinstruktur von Wood untersucht.

* Die Angaben entstammen einer Tabelle von Herrn Kayser, die mir durch die Liebenswürdigkeit von Herrn Konen zur Verfügung stand.

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
7468	35	00	—	—	—	—	13 386,16
7351	36	1	—	—	—	—	13 599,18
7225	85	00	—	—	—	—	13 835,39
7032	99	2	—	—	—	—	14 214,79
21	+64	0	—	—	—	—	37,77
18	94	1	Gr.	—	—	—	43,24 F
6958	781	10	—	—	—	—	14 366,36
02	127	4	F?	—	—	—	14 484,30
6825	+17	00	v	—	—	—	14 647,62
12	562	4	—	—	—	—	74,72
6718	803	1	—	—	—	—	14 879,50
6665	970	3	—	—	—	—	14 997,43
19	65	0	—	—	—	—	15 102,38
10	+96	00	N?	—	—	—	22,23
6585	190	3	—	0	0	4	81,41
83	+81	00	—	+2	4	0	84,59
82	+87	00	—	—	—	—	86,76
81	+15	00	—	—	—	—	90,73
80	+49	00	—	—	—	—	92,25
79	—	—	—	8	0	1	—
78	—	—	—	0	0	4	—
74	—	—	—	8	0	1	—
66	+48	0	—	—	—	—	15 224,66
62	+93	00	u H?	—	—	—	32,90
60	—	—	—	+3	4	2	—
38	—	—	—	+3	2	1	—
16	19	00	u	1	1	2	15 342,16
6495	—	—	—	0	1	2	—
88	—	—	—	+1	4	2	—
76	—	—	—	0	1	2	—
40	29	00	—	2	1	4	15 522,97
28	—	—	—	+7	1	0	—
15	—	—	—	+2	2	1	—
11	—	—	—	+1	2	1	—
6378	—	—	—	2	0	1	—
75	—	—	—	8	0	1	—
71	—	—	—	+6	2	0	—
67	—	—	—	+2	2	0	—
59	—	—	—	+1	4	2	—
55	—	—	—	+4	2	1	—
50	—	—	—	+9	1	0	—
48	—	—	—	+3	1	0	—
39	—	—	—	+5	6	2	—
37	—	—	—	+9	4	2	—
33	—	—	—	+5	2	0	—
30	—	—	—	+2	2	0	—
23	—	—	—	6	0	1	—
20	—	—	—	9	1	4	—
13	—	—	—	+1	2	1	—
6296	—	—	—	+4	2	0	—
93	+92	00	—	+9	6	2	15 883,97
91	402	1	—	3	1	2	90,32
90	—	—	—	4	0	1	—

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
6280	—	—	—	+3	1	0	—
76	—	—	—	+8	1	0	—
68	+55	1	u	5	0	4	15 948,25
67	—	—	—	1	0	1	—
57	489	2	—	4	1	4	76,44
55	54	1	u	5	1	2	81,42
50	59	00	—	6	0	2	94,07
45	—	—	—	8	2	2	—
44	—	—	—	+3	4	2	—
40	—	—	—	+2	2	0	—
36	—	—	—	3	1	4	—
33	—	—	—	+2	2	1	—
32	+96	00	—	9	1	2	16 039,31
29	—	—	—	2	0	2	—
13	—	—	—	+0	4	2	—
04	869	3	—	7	0	6	16 111,93
00	+55	0	—	4	1	4	23,15
6195	+52	0	—	5	1	4	36,24
91	—	—	—	+6	4	2	—
87	—	—	—	+0	1	0	—
61	—	—	—	9	1	2	—
49	—	—	—	0	1	2	—
32	—	—	—	9	1	2	—
27	464	4	unsym.	4	2	8	16 315,46
25	+57	00	—	4	1	2	20,50
15	—	—	—	7	0	1	—
6086	—	—	—	8	1	2	—
84	80	1	—	7	1	2	16 429,86
82	41	2	—	+3	10	6	36,31
78	—	—	—	2	1	2	—
74	99	3	—	9	2	6	56,39
68	948	2	—	8	1	4	72,77
53	—	—	—	+0	2	0	—
48	—	—	—	+4	2	0	—
46	—	—	—	+5	1	0	—
43	—	—	—	9	1	2	—
41	—	—	—	+4	1	0	—
38	—	—	—	+6	1	0	—
36	—	—	—	+5	1	0	—
23	—	—	—	+9	6	2	—
15	+86	0	u	8	1	4	16 618,13
07	+51	00	—	6	1	2	41,23
5984	—	—	—	+2	2	0	—
80	—	—	—	+5	2	0	—
67	—	—	—	+7	2	1	—
66	—	—	—	+1	2	1	—
62	—	—	—	8	0	1	—
60	—	—	—	+0	2	1	—
56	—	—	—	+6	2	0	—
50	26	5	—	1	4	10	16 801,35
28	—	—	—	+6	1	0	—
20	—	—	—	7	1	4	—
08	—	—	—	+5	1	0	—

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
5893	—	—	—	+8	8	6	—
75	—	—	—	1	1	4	—
32	—	—	—	+7	1	0	—
30	16	1	—	0	1	6	17 147,45
19	—	—	—	6	1	2	—
5793	—	—	—	+0	1	0	—
90	—	—	—	+2	1	0	—
87	067	3	—	1	1	6	17 275,13
80	—	—	—	+4	2	1	—
75	110	3	—	—	—	—	17 310,90
74	861	2	—	7	2	10	11,64 F
74	67	1	—	—	—	—	12,22
74	50	1	—	—	—	—	12,73
64	—	—	—	+3	6	4	—
60	726	5	—	8	2	8	54,12
39	86	2	Gr.	34,8 *	0	1	17 417,21
39	434	2	—	—	—	—	18,50
39	212	1	—	5	0	10	19,18 F
39	+02	1	—	—	—	—	19,75
38	+90	1	—	—	—	—	20,12
38	289	6	—	5	2	10	21,98
25	+09	00	u	0	—	0	62,14
23	+52	00	u	5	0	0	66,93
10	531	8	—	43	2	10	17 506,66 F
02	075	3	—	07	0	2	32,61
5696	+84	00	—	—	—	—	48,73
90	—	—	—	96	2	—	—
90	915	8	—	89		10	67,01 F
79	+97	00	—	9	0	0	17 600,85
78	—	—	—	15	2	10	—
78	056	8	—	06			06,79 F
74	+31	—	—	—	—	—	18,41
73	66	3	—	7	1	4	20,43
55	+52	—	—	—	—	—	76,95
49	+55	—	—	—	—	—	95,63
43	38	2	u	4	1	4	17 714,98
25	704	9	—	66	4	15	70,63
12	890	4	—	82	2	6	17 811,20 F
11	+78	—	—	—	—	—	14,72
03	+14	—	—	2	2	4	42,19 F
01	—	—	—	+8	2	1	—
00	310	5	—	21	2	6	51,21 F
5598	597	4	—	68	2	6	56,67 F
98	362	4	—	55			57,42
93	133	4	—	09	0	2	74,12
90	27	1	—	3	2	-	83,27
86	—	—	—	+3	4		—
80	+95	—	—	—	—	—	17 913,14
75	+11	—	—	—	—	—	31,90
68	+10	—	—	7	0	0	54,48
51	651	3	—	7	0	4	18 007,67

* Hier liegt wohl ein Druckfehler vor.

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν	
5550	04	0	u	—	—	—	18 012,90	
46	+69	—	—	4	2	2	23,78	
27	—	—	—	5	1	4	—	
25	833	4	N ?	—	—	—	91,81	
22	047	5	—	1	0	4	18 104,21	
04	721	7	—	77	2	8	61,19	
01	—	—	—	+00	2	0	—	
5497	661	2	—	—	—	—	84,52	
97	—	—	—	08			—	
96	92	20	Gr.	96			86,97	
96	—	—	Breite 0,44	85	2	15		F
96	—	—	—	79			—	
96	—	—	—	73			—	
94	07	2	—	—	—	—	96,40	
93	50	3	—	45	0	8	98,29	F
93	—	—	—	05			—	
91	567	8	—	52	1	8	18 204,70	
79	60	3	—	55	1	6	44,45	
75	—	—	—	1	—	0	—	
70	+32	00	—	—	—	—	75,40	
68	+16	00	—	1	1	2	82,62	
64	61	20	Breite 0,36	77	6	20	94,50	F
57	06	3	Gr. Cl ?	1	2	4	18 319,81	
53	37	1	u	—	—	—	32,20	
49	—	—	—	0	1	4	—	
48	+7	—	Breite 0,8	—	—	—	47,92	
38	005	5	—	—	—	—	84,00	
37	—	—	—	97	2	8		F
35	843	8	—	80	4	10	91,31	
27	593	2	—	+4	6	4	18 419,27	
22	799	2	Br ?	71	0	4	35,55	
22	11	2	—	—	—	—	37,89	
21	—	—	—	97	0	4	—	
15	—	—	—	0	0	4	—	
11	72	3	—	7	1	4	73,29	
07	362	6	—	35	2	12	88,18	F
05	65	3	—	59			94,04	
05	445	2	—	38	4	16	94,74	F
05	28	2	—	23			95,30	
05	14	2	—	11			95,78	
04	+06	—	—	—	—	—	99,48	
5395	32	00	—	—	—	—	18 529,45	
86	32	0	u	—	—	—	60,40	
80	043	2	—	1	1	4	82,06	
74	—	—	—	+5	1	0	—	
72	500	2	—	5	1	4	18 608,15	
69	87	4	u	75	4	12	17,26	F
67	60	0	—	5	2	4	25,13	
56	176	2	—	0	1	4	64,86	F
51	—	—	—	9	1	2	—	
49	—	—	—	7	1	2	—	
45	146	10	—	17	6	18	18 703,38	F
41	—	—	—	+8	1	0	—	

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
5338	192	10	—	20	6	18	18 727,74 F
36	—	—	—	6	1	0	—
26	44	00	—	4	1	4	69,06
22	819	3	—	71	0	6	81,83
14	594	2	—	6	1	4	18 810,90
09	146	3	—	0	1	8	30,20
04	—	—	—	+3	1	0	—
03	121	0	—	—	—	—	51,59
00	+0	—	—	—	—	—	62,69
5299	79	2	Gr.	68	0	6	63,43
96	—	—	—	7	1	2	—
88	—	—	—	7	0	4	—
69	35	4	—	36	2	10	18 972,41
66	—	—	—	8	2	2	—
{65	—	—	—	266 }	2	10	—
{65	17	3	—	150 }			87,47 F
64	713	2	—	—	—	—	89,12
45	696	7	Gr.	65	4	15	19 057,96 F
34	+58	0	—	+58	10	8	98,42
{29	01	2	u	—	—	—	19 118,77
{28	—	—	—	93	0	8	—
16	26	—	—	22	2	10	65,50
14	+08	—	—	04	1	4	73,51
05	—	—	—	5	1	2	—
04	—	—	—	+08	10	4	—
5198	89	0	—	9	1	8	19 229,54
89	39	0	—	4	1	2	64,74
86	—	—	—	+3	1	0	—
85	213	3	—	14	1	8	80,26
78	131	4	—	1	1	8	19 306,63
76	18	00	—	3	1	2	13,91
75	37	00	—	1	1	2	16,93
74	74	00	—	6	1	2	19,28
61	188	10	Gr.	20	8	30	70,00 F
56	45	2	—	4	1	8	87,80
54	—	—	—	9	1	2	—
49	732	1	—	7	0	6	19 413,09
47	52	00	—	4	0	6	21,44
45	—	—	—	+2	1	0	—
38	—	—	—	+5	1	0	—
36	—	—	—	+1	1	0	—
33	—	—	—	+2	1	0	—
31	—	—	—	3	1	2	—
30	—	—	—	+5	1	0	—
24	+56	0	—	6	1	2	19 508,45
19	285	1	—	+32	20	15	28,55
14	400	4	—	44	1	8	47,20
{5099	+10	0	—	—	—	—	19 605,86
{ 98	—	—	—	8	1	2	—
91	+32	0	—	—	—	—	35,81
90	772	3	—	7	1	4	37,93
68	—	—	—	+2	1	0	—

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
5065	587	2	—	5	2	6	19 735,56 F
65	39	1	—	—	—	—	36,33
65	20	1	Gr.	—	—	—	37,07
61	884	1	—	9	0	4	50,00
57	374	2	—	4	1	4	67,61
48	—	—	—	+1	1	0	—
46	416	2	—	4	1	4	19 810,54
36	185	4	—	1	1	6	50,78
32	—	—	—	+3	1	0	—
28	+88	0	—	8	1	2	79,61
08	363	2	—	4	0	4	19 961,05
00	+11	0	—	—	—	—	94,00
4997	29	2	u	—	—	—	20 005,28
92	+22	0	—	2	1	2	25,60
91	—	—	—	+9	1	0	—
86	934	4	—	95	7	10	46,83
84	—	—	—	4	1	2	—
74	—	—	—	+5	1	0	—
68	447	2	—	33	2	6	20 121,41
65	—	—	—	7	0	2	—
57	+6	2	—	6	1	6	65,44
43	+06	2	v	1	1	6	20 224,76
38	+8	2	—	6	1	6	42,20
29	—	—	—	9	1	2	—
24	—	—	—	4	1	2	—
16	—	—	—	+94	16	10	—
10	—	—	—	3	1	2	—
08	—	—	—	5	1	2	—
02	—	—	—	+2	4	0	—
4896	—	—	—	+72	12	8	—
93	—	—	—	8	1	4	—
91	—	—	—	3	1	6	—
87	—	—	—	+7	2	0	—
83	—	—	—	7	0	8	—
81	—	—	—	6	1	4	—
64	—	—	—	5	1	6	—
62	31	1	—	+33	20	16	20 560,63
53	—	—	—	1	1	2	—
50	—	—	—	4	2	10	—
35	—	—	—	1	2	6	—
28	—	—	—	3	2	6	—
08	—	—	—	0	0	2	—
06	377	1	—	4	2	6	20 799,90
00	—	—	—	2	2	4	—
4799	—	—	—	8	0	4	—
90	—	—	—	9	0	2	—
88	—	—	—	2	1	2	—
87	—	—	—	2	1	2	—
84	+76	00	—	8	1	4	20 893,86
82	—	—	—	+5	1	0	—
75	—	—	—	+8	1	0	—
73	—	—	—	+1	1	0	—
68	160	1	—	2	0	6	20 966,61

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	ν
4765	—	—	—	7	1	4	—
63	790	2	—	4	10	10	20 985,84
52	—	—	—	7	1	2	—
42	—	—	—	9	1	2	—
37	—	—	—	1	1	2	—
34	—	—	—	+1	1	0	—
30	38	2	—	+5	1	8	21 134,06
26	—	—	—	+3	1	0	—
22	—	—	—	+1	1	0	—
11	—	—	—	7	1	2	—
07	—	—	—	9	1	2	—
02	—	—	—	5	1	2	—
00	—	—	—	8	0	0	—
4691	—	—	—	+1	1	0	—
87	—	—	—	+3	1	0	—
77	+94	0	—	—	—	—	21 370,97
76	941	3	—	5	1	8	75,53
76	+05	0	—	—	—	—	79,60
75	528	4	—	5	6	10	81,99
68	+15	1	—	—	—	—	21 415,79
66	52	7	unsym.	5	4	12	23,27
63	672	2	—	8	1	6	36,35
57	+35	0	—	4	1	6	65,45
42	+02	00	—	—	—	—	21 536,34
40	88	3	unsym.	7	1	2	41,63
34	867	3	—	8	1	8	69,57
33	363	1	—	—	—	—	76,57
32	433	4	Gr.	4	4	10	80,90 F

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen*	Exner** und Haschek	ν
4621	887	3	unsym.	6	1 u	21 630,15
20	85	1	u	—	—	35,00
11	22	2	—	4	1 u	80,18
03	+82	0	—	—	—	21 715,03
4599	806	2	—	6	—	33,98
96	+73	0	—	—	—	48,52
86	+58	00	—	—	—	96,65
79	992	3	—	5	1 u	21 828,00
76	58	2	u	6	—	44,27
74	107	2	—	10	1 u	56,09
71	51	1	—	1	1 u	68,50
70	24	0	—	—	—	74,58
60	+60	00	—	1	—	21 920,82
58	012	3	—	6	1 u	33,26
44	29	0	—	6	1 u	99,49
43	86	0	—	—	—	22 001,57
40	63	0	—	5	—	17,22
28	097	4	—	8	1 u	78,16
12	632	2	R	8	2 u	22 153,83
4496	86	0	—	—	—	22 231,53

* Im Geisslerrohr. — ** Im Funken.

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen	Exner und Haschek	ν
4488	545	1	—	2	1 u	22 272,71
80	95	2	—	1	—	22 310,46
76	05	2	—	6	—	34,88
73	44	4	Gr.	6	2 u	47,91
64	318	3	—	6	1 u	93,58
62	69	0	—	—	—	22 401,75
58	31	00	—	—	—	23,75
56	614	1	—	5	—	32,29
52	881	7	—	—	—	51,09
46	78	2	—	8	—	81,89
44	908	4	—	8	—	91,36
42	560	2	—	6	2 u	22 503,25
34	233	2	—	10	1 u	45,51
31	730	2	—	1	1 u	58,24
28	225	2	—	5	—	76,09
23	759	4	—	8	1 u	98,89
22	02	0	—	—	—	22 607,77
16	84	0	—	6	—	34,29
12	37	2	—	5	—	57,22
09	31	2	—	10?	1 u?	72,94
08	962	3	—	—	—	74,73
03	55	2	N?	4	1 u	22 702,59
4399	086	2	—	8	1 u	25,63
98	592	1	—	—	—	28,18
85	06	1	—	—	—	98,32
76	16	2	—	6	—	22 844,69
62	477	2	—	6	—	22 916,34
42	105	3	—	8	1 u	23 023,85
38	52	0	Gr.	—	—	42,88
38	12	0	—	—	—	45,00
35	029	2	—	—	—	61,44
22	75	1	—	5	—	23 126,94
10	59	1	—	—	—	92,18
4296	35	00	—	5	—	23 269,05
91	95	2	unsym.	6	—	92,90
81	+86	00	—	6	—	23 347.79
71	53	1	—	—	—	23 404,25
63	772	3	—	6	—	46,84
58	933	4	—	6	—	73,48
35	47	2	—	6	—	23 603,51
25	54	2	u	5	—	58,97
23	327	2	—	5	—	71,37
20	958	8	do.	10	7 u	84,66
19	18	1	—	—	—	94,64
4173	795	6	—	2	1 u	23 952,30
70	468	5	—	5	1 u	71,39
45	782	4	N?	—	—	24 114,13
38	+022	3	—	—	—	59,35
36	328	3	—	6	1 u	69,24
33	246	3	—	6	—	87,26
28	690	5	—	10	2	24 213,95
26	+101	3	—	—	—	29,15
20	+177	5	—	—	—	63,98

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen	Exner und Haschek	ν
4116	+791	2	—	—	—	24 283,94
16	+178	2	—	—	—	87,55
08	281	4	—	2	1 u	24 334,24
02	+883	3	—	—	—	66,26
4093	513	3	—	—	—	24 422,03
70	748	8	—	6	—	24 558,60
60	+175	1	—	—	—	24 622,55
56	321	2	—	2	—	45,94
49	885	4	—	5	—	85,11
43	879	5	Gr.	—	—	24 721,77
41	937	3	—	—	—	33,65
36	080	8	—	5	—	69,55
32	092	2	Br?	—	—	94,04
31	96	2	—	5	—	94,85
25	076	4	—	5	—	24 837,26
17	21	5	—	—	—	85,89
16	12	0	—	—	—	92,64
13	794	3	—	—	—	24 907,07
06	+341	1	—	—	—	53,40
3994	979	6	L?	—	—	25 024,37
83	948	6	—	6	2 u	93,66
72	823	4	—	—	—	25 163,93
65	756	2	—	5	—	25 208,76
65	526	4	—	—	—	10,23
63	+19	—	—	—	—	25,08
55	+57	0	—	—	—	73,68
53	95	1	—	—	—	84,04
52	+73	—	—	—	—	91,84
49	904	4	—	2	1	25 309,93
42	46	4	—	1	—	57,72
40	24	15	unsym.	10	—	72,01
37	906	5	—	5	1 u	87,05
37	223	4	—	6	—	91,45
31	425	1	—	—	—	25 428,90
31	014	14	—	10	—	31,56
24	013	2	Br?	—	—	76,93
20	+622	1	Br?	—	—	98,96
20	+00	2	Br?	—	—	25 503,01
15	216	5	—	5	—	34,17
12	477	5	—	5	—	52,05
07	186	5	—	—	—	86,64
05	721	4	—	2	1	96,24
01	+13	2	u?	—	—	25 626,36
3897	260	15	—	10	5 u	51,81
92	988	4	—	1	—	79,96
77	192	2	—	—	—	25 784,58
75	823	3	—	5	—	93,69
71	+87	—	—	—	—	25 820,02
50	+82	5	Cl?	—	—	25 961,16
42	92	3	do.	—	—	26 014,53
40	+92	2	—	—	2 u	28,07
38	24	3	do.	—	—	46,25
33	+40	2	Cl?	2	—	79,13

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen	Exner und Haschek	ν
3821	353	6	—	8	3 u	26 161,34
09	+64	2	Cl?	—	—	26 241,78
09	+044	1	—	—	—	45,88
08	075	10	—	10	5	52,56
07	+840	1	—	—	—	54,18
01	430	2	—	—	—	98,45
3799	819	2	—	5	1 u	26 309,60
93	+42	2	—	—	—	53,98
81	+656	1	—	2	1 u	26 435,96
81	412	3	Cl?	—	—	37,67
79	+373	2	—	5	—	51,93
78	+897	1	—	—	—	55,26
73	758	3	—	2	1 u	91,29
71	436	1	—	—	—	26 507,60
42	126	10	—	—	—	26 715,21
41	+710	9	—	8	3 u	18,18
34	+353	3	—	2	—	70,82
30	+88	2	—	—	—	95,73
24	812	10	—	8	3 u	26 839,39
16	162	3	—	1	—	26 901,86
11	441	4	—	6	2 u	36,08
09	+514	3	—	5	—	50,07
02	027	2	—	1	1 u	27 004,57
3696	+282	2	—	1	—	46,55
95	+646	1	—	1	—	51,20
95	+510	1	—	—	—	52,19
92	+264	2	—	—	—	75,98
88	213	10	—	8	3 u	27 105,71
86	547	8	—	2	3 u	17,96
78	611	2	—	2	1 u	76,46
61	773	8	—	6	1 u	27 301,42
57	056	4	—	2	1 u	36,64
50	+789	1	—	—	—	83,57
37	837	3	—	2	2 u	27 481,06
32	+48	0	—	—	—	27 521,58
31	+88	0	—	—	—	26,13
27	499	1	—	—	—	59,38
26	759	1	—	—	—	65,00
15	877	2	—	—	—	27 647,95
07	511	3	—	2	2 u	27 712,07
03	09	0	—	1	1 u	46,07
00	769	1	—	—	—	63,95
00	209	2	—	1	1 u	68,27
3592	+130	1	—	—	—	27 830,72
88	433	1	A Bl?	—	—	59,40
83	324	6	—	8	3 u	99,12
75	+856	4	—	—	—	27 957,38
73	+666	4	—	—	—	74,51
61	177	7	—	8	3 u	28 072,61
58	+013	2	—	—	—	97,58
52	19	4	u	—	—	43,64
41	+60	0	—	—	—	28 227,79
35	+859	3	—	—	—	73,62

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen	Exner und Haschek	ν
3526	893	3	—	5	1 u	28 345,50
26	+23	2	—	—	—	50,82
24	+277	2	—	—	—	66,53
16	+51	2	—	—	—	28 429,19
16	023	2	—	2	1 u	33,12
12	701	3	—	6	1 u	60,01
12	150	3	—	5	—	64,48
11	347	1	—	—	—	70,99
3498	028	5	—	8	4 u	28 579,39
97	377	2	—	—	—	84,71
91	+522	1	A Bl?	—	—	28 632,64
83	86	2	u	1	1 u	95,61
81	833	5	—	8	1 u	28 712,32
74	200	0	F?	—	—	75,40
67	99	2	u	—	—	28 826,92
61	007	4	—	8	3	85,08
47	551	1	—	—	—	28 997,82
35	075	2	—	—	—	29 103,13
30	394	1	Gr.	—	—	42,85
26	+45	2	—	—	—	76,39
24	971	5	—	—	1 u	88,99
15	912	1	—	—	—	29 266,39
13	891	2	—	5	2 u	83,72
09	929	1	u	—	—	29 317,74
3383	+857	1	—	—	—	29 543,63
81	806	2	—	2	1 u	61,54
80	+98	1	u	—	—	68,76
77	+91	0	—	—	—	95,64
74	+86	0	—	5	—	29 622,38
74	+44	3	u	—	—	26,07
55	+525	3	—	2	1 u	29 793,06
50	240	3	—	8	2 u	29 840,06
49	793	2	—	—	—	44,04
42	561	3	—	8	3	29 908,61
41	+277	2	—	—	—	20,10
26	+389	1	—	—	—	30 054,02
23	+50	0	—	—	—	80,14
21	+515	1	—	1	1 u	98,11
18	+089	1	—	1	1 u	30 129,19
03	080	5	—	10	3 u	30 266,09
02	46	6	Gr.	2	1	71,77
3295	+90	0	—	1	1	30 332,02
94	+80	0	—	—	—	42,15
88	858	3	—	—	—	96,96
88	355	7	—	10	20	30 401,62
76	+54	0	—	—	—	30 511,24
75	+70	00	—	—	—	19,06
75	115	6	—	10	5	24,51
73	+45	0	—	—	—	40,05
66	84	0	—	1	2 u	30 601,83
58	+140	1	—	—	—	83,54
56	463	4	—	4	2 u	99,34
53	+803	2	—	2	2 u	30 724,44

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Konen	Exner und Haschek	ν
3244	+34	0	—	—	1 u?	30 814,05
38	+92	u	—	—	—	65,61
35	694	2	—	2	1 u	96,38
34	+73	0	—	—	—	30 905,59
30	572	2	—	5	—	45,37
29	993	3	—	5	1 u	50,91
13	+61	0	—	1	1 u	31 108,70
00	+42	00	—	1	1 u	31 236,90
3195	23	00	—	—	—	87,64
94	+008	5	—	2	—	99,61
75	047	1	—	4	—	31 486,52
57	+178	1	?	2	1 u	31 664,72
39	+780	2	—	6	2 u	31 840,17
36	480	1	—	2	1 u	73,67
17	+77	00	—	—	—	32 064,94
16	+60	1	—	—	—	76,98
14	+001	1	—	—	1 u	32 103,75
03	736	1	—	1	1 u	32 209,92
3091	626	3	—	5	2	32 336,08
88	187	5	—	1	3 u	72,09
82	875	5	—	5	2 u	32 427,87
81	664	8	—	5	8	40,61
78	774	10	—	5	5 u	71,06
77	923	3	—	6	—	80,04
77	648	3	—	—	—	82,94
76	+713	1	—	—	—	92,81
73	820	2	—	1	1 u	32 523,39
73	243	2	—	—	—	29,50
72	+468	1	—	1	1 u	37,70
72	+254	2	—	—	—	39,97
68	+047	2	—	1	1 u	84,59
63	+925	2	—	1	1 u	32 628,42
55	370	10	—	3	10	32 719,78
55	+037	1	—	—	—	23,34
50	+582	1	—	—	—	71,13
49	+71	1	u	—	—	80,50
41	507	1	—	—	—	32 868,90
38	367	5	—	5	4	32 902,87
37	888	0	—	—	—	08,06
33	275	0	—	1	1 u	58,10
33	055	1	—		—	60,49
32	057	1	—		—	71,34
30	507	4	—		—	88,20
21	+219	3	Br?		—	33 089,61
15	642	2	—		1 u	33 150,81
2996	726	2	Cl?		—	33 360,05
93	864	7	—		2 u	91,94
88	395	1	—		1 u	33 453,05
83	343	2	do.		—	33 509,70
78	124	2	—		1	68,42
70	027	3	—		—	33 659,93
58	364	3	—		3	33 792,62
49	105	4	—		3	33 898,71

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Exner und Haschek	ν
2931	727	3	—	—	34 099,64
28	468	1	—	—	34 137,58
25	091	2	u	—	76,99
17	733	1	—	—	34 263,18
15	881	00	—	—	84,94
06	603	0	—	—	34 394,38
03	013	1	—	—	34 436,91
2883	017	1	—	—	34 675,74
82	557	0	—	—	81,29
80	544	0	—	—	34 705,51
79	011	1	—	2 u	23,99
78	643	10	—	—	28,43
76	+71	00	—	—	51,76
72	888	4	Br?	—	97,99
68	767	2	—	1 u	34 847,97
61	833	0	—	—	34 932,40
60	+60	00	—	—	47,46
57	+50	00	—	—	85,37
54	155	3	—	—	35 026,37
52	846	00	—	—	42,44
47	718	00	—	1 u	35 105,54
47	529	0	—	—	07,88
46	988	1	—	—	14,55
44	+11	00	—	—	50,08
40	+97	00	—	—	88,92
37	+57	00	—	—	35 231,09
36	922	3	—	—	39,13
36	+71	00	—	—	41,77
32	917	2	—	—	88,95
26	800	0	—	—	35 365,31
24	836	0	—	—	89,90
16	+82	00	—	—	35 490,60
10	012	1	—	1 u	35 576,58
08	584	5	—	1 u	94,67
2799	676	00	—	—	35 707,91
90	+47	00	—	—	35 825,72
89	430	2	—	—	39,07
71	912	1	—	—	36 065,55
65	639	2	—	—	36 147,35
59	252	0	—	—	36 231,02
30	131	7	—	2 u	36 617,46
24	+09	00	—	—	98,65
12	235	7	—	2 u	36 859,05
08	156	2	—	—	36 914,57
05	+38	00	—	—	52,44
01	430	1	—	—	37 006,47
2698	321	4	—	1 u	49,11
94	066	2	—	—	37 107,62
88	989	6	—	—	77,68
74	804	5	—	1 u	37 374,83
36	749	0	?	—	37 914,20
10	757	2	—	—	38 291,63
2593	466	6	—	1 u	38 546,92

λ	Kerris	Intensität	Bemerkungen	Exner und Hasehek	ν
2588	683	2	—	1 u	38 618,14
86	734	2	—	—	47,24
82	808	10	—	3 u	38 705,98
66	258	10	—	2	38 955,58
64	401	3	—	1 u	83,78
62	+47	0	—	—	39 013,16

Die Analyse des Jodspektrums bereitet erhebliche Schwierigkeiten, doch liegen schon eine Reihe brauchbarer Ansätze vor. Am bemerkenswertesten sind die Versuche im Ultraviolett. Hier sei besonders eine Arbeit von Turner* erwähnt, der die Bogenspektra der Halogene mit einem Vakuumspektrographen photographiert hat. Er fand auch eine Reihe konstanter Differenzen; beim Jod zeigt er das Auftreten der Differenz 7600, die infolge ihrer Häufigkeit und deshalb, weil sie gerade bei den stärksten Linien vorkommt, reell zu sein scheint. Turner ordnet sie der Aufspaltung des theoretisch geforderten ^2P-Grunddubletts zu und erblickt in der Linie 1782 die Resonanzlinie. Die andere metastabile Komponente des Grunddubletts, die Linie 2062, war früher allgemein als Resonanzlinie angesehen worden**. Ihr Auftreten in erhitztem Joddampf verdankt sie wahrscheinlich Stößen zweiter Art.

Ich habe nun zunächst bei den von mir gemessenen Linien nach der Differenz 7600 gesucht. Es wurden etwa 70 Differenzen 7600 ± 5 (der bei Turner erreichten Genauigkeit) gefunden. Durch Teilung des Intervalls 7600 ± 5 in entsprechend kleinere Intervalle suchte ich einen etwaigen Häufungswert zu entdecken. In der Tat fallen in das Intervall (7601; 7601,5) zehn Zahlen, während die Durchschnittsdichte 3,5 Zahlen pro Intervall beträgt.

Bei näherer Untersuchung wurden vier Differenzen ausgewählt, die im Rahmen der Fehlergrenze übereinstimmen und auch ihrem sonstigen Verhalten nach Ähnlichkeiten aufweisen. Es sind dies:

$$(4)\ 22\,598{,}89 - (3)\ 14\,997{,}43 = 7601{,}46,$$
$$(15)\ 25\,372{,}01 - (9)\ 17\,770{,}63 = 7601{,}38,$$
$$(3)\ 27\,481{,}06 - (0)\ 19\,879{,}61 = 7601{,}45,$$
$$(0)\ 35\,365{,}31 - (1)\ 27\,763{,}95 = 7601{,}36.$$

* Louis A. Turner, Arc spectra of iodine, bromine and chlorine in the Schumann-region. Phys. Rev. (2) 27, 397—506, 1926.

** W. Gerlach und Fr. Gromann, Nachweis einer Absorptionslinie des Jodatoms, ZS. f. Phys. 18, 239—248, 1923; Chr. Füchtbauer, F. Waibel und

Allerdings läßt sich hiergegen manches einwenden. Vor allem liegen die Linien, die einem Übergang in das Grunddublett entsprechen, im extremen Ultraviolett. Man müßte zur Deutung des Auftretens der Differenz des Grunddubletts in dem von mir untersuchten Spektralbereich schon das Vorhandensein verschobener Terme annehmen. Andererseits macht auch der Charakter der Linien (es sind mehrere mit Feinstruktur unter ihnen, während die Bogenlinien scheinbar keine solche haben) nicht wahrscheinlich, daß es sich um Bogenlinien handelt. Die gefundene Differenz kann aber vielleicht trotzdem reell sein und einer anderen Kombination angehören.

Auch im Sichtbaren liegen eine Reihe von Versuchen vor, das Bogenspektrum des Jods zu erhalten. Hier sind besonders die Arbeiten

Tabelle der Bogenlinien
nach Reismann, Stark und Künzer und Wood und Kimura.

λ	Wood und Kimura	Intensität		Kerris	Intensität	ν
		ohne Funken	mit Funken			
6583	2	4	0	+81	00	15 184,59
60	3	4	2	—	—	—
38	3	2	1	—	—	—
6488	1	4	2	—	—	—
28	7	1	0	—	—	—
15	2	2	1	—	—	—
11	1	2	1	—	—	—
6371	6	2	0	—	—	—
67	2	2	0	—	—	—
59	1	4	2	—	—	—
55	4	2	1	—	—	—
50	9	1	0	—	—	—
48	3	1	0	—	—	—
39	5	6	2	—	—	—
37	9	4	2	—	—	—
33	5	2	0	—	—	—
30	2	2	0	—	—	—
13	1	2	1	—	—	—
6296	4	2	0	—	—	—
93	9	6	2	+92	00	15 883,97
80	3	1	0	—	—	—
76	8	1	0	—	—	—
44	3	4	2	—	—	—
40	2	2	0	—	—	—
33	2	2	1	—	—	—
13	0	4	2	—	—	—

E. Holm, Über eine Absorptionslinie des Jodatoms, ZS. f. Phys. **29**, 367—371, 1924, Nachtrag, ebenda **31**, 523, 1925; und als Entgegnung: Louis A. Turner and K. T. Compton, Nature of the iodine-line 2062, Phys. Rev. (2) **25**, 791—794, 1925, Nr. 6.

λ	Reismann	Intensität K −	Intensität A +	Stark und Künzer	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	Kerris	Intensität	ν
6191	—	—	—	—	6	4	2	—	—	—
87	—	—	—	—	0	1	0	—	—	—
6082	—	—	—	—	3	10	6	41	2	16 436,31
53	—	—	—	—	0	2	0	—	—	—
48	—	—	—	—	4	2	0	—	—	—
46	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
41	—	—	—	—	4	1	0	—	—	—
38	—	—	—	—	6	1	0	—	—	—
36	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
23	—	—	—	—	9	6	2	—	—	—
5984	—	—	—	—	2	2	0	—	—	—
80	—	—	—	—	5	2	0	—	—	—
67	—	—	—	—	7	2	1	—	—	—
66	—	—	—	—	1	2	1	—	—	—
60	—	—	—	—	0	2	1	—	—	—
56	—	—	—	—	6	2	0	—	—	—
28	—	—	—	—	6	1	0	—	—	—
5908	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
5893	—	—	—	—	8	8	6	—	—	—
32	—	—	—	—	7	1	0	—	—	—
5793	—	—	—	—	0	1	0	—	—	—
90	—	—	—	—	2	1	0	—	—	—
80	—	—	—	—	4	2	1	—	—	—
64	—	—	—	—	3	6	4	—	—	—
60	9	w	ww	—	(8	2	8)	726	5	17 354,12
5601	—	—	—	—	8	2	1	—	—	(18 173,48)
5586	—	—	—	—	3	4	2	—	—	—
01	—	—	—	—	00	2	0	—	—	—
5427	—	—	—	—	4	6	4	593	2	18 419,27
5374	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
41	—	—	—	—	8	1	0	—	—	—
04	—	—	—	—	3	1	0	—	—	—
5234	—	—	—	—	58	10	8	+58	0	19 098,42
04	—	—	—	—	08	10	4	—	—	—
5186	—	—	—	—	3	1	0	—	—	—
45	—	—	—	—	2	1	0	—	—	—
38	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
36	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
33	—	—	—	—	2	1	0	—	—	—
30	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
19	—	—	—	—	32	20	15	285	1	19 528,55
18	0	w	m	—	—	—	—	—	—	—
5068	—	—	—	—	2	1	0	—	—	—
48	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
32	—	—	—	—	3	1	0	—	—	—
4991	—	—	—	—	9	1	0	—	—	—
74	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
16	—	—	—	—	94	16	10	—	—	—
02	—	—	—	—	2	4	0	—	—	—
4896	—	—	—	5	72	12	8	—	—	(20 416,32)
87	—	—	—	—	7	2	0	—	—	—
62	—	—	—	—	33	20	16	31	1	20 560,63
61	4	m	ss	—	—	—	—	—	—	—

λ	Reismann	Intensität K −	Intensität A +	Stark und Künzer	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	Kerris	Intensität	ν
49	—	—	—	2	—	—	—	—	—	(20 616,22)
20	—	—	—	2	—	—	—	—	—	(20 740,25)
4782	—	—	—	—	5	1	0	—	—	—
75	—	—	—	—	8	1	0	—	—	—
73	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
65	8	s	m	—	—	—	—	—	—	(20 976,99)
60	—	—	—	7	—	—	—	—	—	(20 999,46)
34	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
26	—	—	—	—	3	1	0	—	—	—
22	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
4691	—	—	—	—	1	1	0	—	—	—
87	—	—	—	—	3	1	0	—	—	—
4481	0	m	w	—	—	—	—	—	—	—
80	—	—	—	5	—	—	—	95	2	22 310,44
56	9	m	ww	—	—	—	—	614	1	22 432,29
53	2	m	w	—	—	—	—	—	—	—
52	—	—	—	—	—	—	—	881	7	22 451,09
4342	3	—	ww	—	—	—	—	105	3	23 023,62
22	(9	w	—)	8	—	—	—	75	1	23 126,94
4056	2	w	w	—	—	—	—	321	2	24 645,94
3942	5	w	m	—	—	—	—	46	4	25 357,72
3893	2	—	w	—	—	—	—	—	—	—
92		—	—	—	—	—	—	988	4	25 679,96

von Goldstein*, Stark und Künzer**, Reismann***, Wood und Kimura**** zu nennen. Da ich selbst nicht versucht habe, die Bogenlinien von den anderen zu trennen, ist im folgenden eine Tabelle der Bogenlinien nach Reismann, Stark und Künzer und nach Wood und Kimura gegeben. Soweit die Linien auch von mir gemessen waren, sind meine Messungen hinzugefügt. Reismann bezeichnet diejenigen Linien als Bogenlinien, die bei seiner Entladung auch in der positiven Säule an der Anode auftreten (seine Intensitätsbezeichnungen sind: ww = sehr schwach, w = schwach, m = mittel, s = stark, ss = sehr stark). Wood und Kimura haben diejenigen Linien als Bogenlinien bezeichnet, deren Intensität in einer Entladung ohne Funken größer ist als in einer Entladung mit Funken. Neuerdings hat Laporte† beim

* E. Goldstein, Über zweifache Linienspektra chemischer Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **9**, 321—332, 1907.

** J. Stark und R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Al, S, Cl, J und N in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. **45**, 29—74, 1914.

*** B. Reismann, Unterschiede der Polspektra verschiedener Elemente im Geisslerrohr. ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 269—312, 1914.

**** l. c.

† O. Laporte, The arc spectrum of chlorine. Nature **121**, 1021, 1928, Nr. 3061.

Tabelle der Linien mit Feinstruktur nach Wood und Kerris.

λ	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	Komponenten nach Wood und Kimura (mit Stufengitter gemessen)	Kerris	Intensität	Bemerkungen
7018					94	1	Feinstr. Gr.
75					110	3	
57 74	7	2	10	fünf Komponenten	861	2	
74					67	1	kaum zu
74					50	1	trennen
5739					86	2	Feinstr. Gr.
39					434	2	
57 39	5	0	10	ein Triplett	212	1	
39					02	1	kaum zu
38					90	1	trennen
5710	43	2	10	+ 0,066 0,00 — 0,045 — 0,073 — 0,110 — 0,179			
5690	96 89	2	10	breite Linie mit schwächerem Begleiter 0,078 Å nach Rot und einem sehr schwachen — 0,10 nach Violett			
5678	15 06	2	10	Dublett, Trennung im Stufengitter 0,88			
5612	82	2	6	Dublett, Trennung 0,068			
5603	2	2	4	3 Komponenten 0,000 — 0,082 — 0,159			Feinstr. Gr.
5600	21	2	6	enges Dublett, Trennung 0,05			
5598	68 55	2	6	Triplett 0,000 — 0,185 — 0,310	597 362	4 4	
97	08						
96	96						
54 96	85	2	15	0,000 — 0,134 — 0,233 — 0,310 — 0,343	92	20	Feinstr. Gr.
96	79						Breite 0,44 Å
96	73						
5494	05	0	8				
93	45			Dublett, Trennung 0,13			
5464	77	6	20	0,000 — 0,106 — 0,190 — 0,255 — 0,275	61	20	Breite 0,36 Å
5457					06	3	Feinstr. Gr.
5448					7		Breite 0,8 Å
5437	97	2	8	0,000 — 0,05 — 0,082 — 0,115 — 0,161			
5407	35	2	12	0,000 — 0,062 — 0,115 — 0,160			unsym.
05	59				65	3	
54 05	38	4	16	0,00 — 0,21 — 0,36 — 0,48 — 0,55	445	2	
05	23				28	2	kaum zu
05	11				14	2	trennen
5369	75	4	12	0,000 — 0,054 — 0,099 — 0,146 — 0,192	85		unscharf Feinstr. Gr.
5356	0	1	4	5 Komponenten mit fast gleichem Abstand. Breite der ganzen Gruppe etwa 0,3 Å			

λ	Wood und Kimura	Intensität ohne Funken	Intensität mit Funken	Komponenten nach Wood und Kimura (mit Stufengitter gemessen)	Kerris	Intensität	Bemerkungen
5345	17	6	18	Komponente 1 u. 2 schwach, 4, 5 u. 6 stark + 0,098 + 0,029 0,000 − 0,051 − 0,10 − 0,116			
5338	20	6	18	0,000 − 0,041 − 0,083			
5299					79	2	Feinstr. Gr.
5265	266	2	10	Trennung mit Stufengitter 0,119			doppelt?
	150						
5245	65	4	15	0,000 − 0,053 − 0,102 − 0,146 − 0,192	696	7	Feinstr. Gr.
5161	20	8	30	0,000 − 0,105 − 0,186 − 0,241 − 0,276	180	10	Feinstr. Gr.
65	5	2	6	+ 0,130 0,000 − 0,095	587	2	
50 65					39	1	
65					20	1	(Feinstr.)
4632	4	4	10	0,000 − 0,085 − 0,152 − 0,196 − 0,228	433	4	Feinstr. Gr.
74	—	—	—	+ 0,232 + 0,190 + 0,137			
44 73				+ 0,078 0,000	44	4	Feinstr. Gr.
4465	—	—	—	doppelte Linie 0,000 − 0,069			
4404	—	—	—	0,000 − 0,057 − 0,105 0,167			
4338					52	0	Feinstr. Gr.
4220					958	8	doppelt?
4043					879	5	Feinstr. Gr.
3842					92	3	doppelt
2983					343	2	doppelt

Chlor nach der Woodschen Methode eine Reihe von Bogenlinien ausgesondert und eingeordnet und teilt mit, daß er für Brom und Jod entsprechende Untersuchungen in Angriff hat.

Siehe die Tabelle der Bogenlinien auf S. 37, 38 und 39.

Zum Schluß sei noch auf die eigenartigen Feinstrukturen eingegangen, die schon zu Anfang der Arbeit erwähnt sind. Wood und Kimura haben die Auflösung dieser größtenteils sehr benachbarten Komponenten dadurch erreicht, daß sie ein Stufengitter mit einem anderen Gitter kreuzten und einen punktförmigen Spalt zur Beleuchtung benutzten. Bei meiner Auflösung erhielt ich (wie schon erwähnt) nur vier Linien aufgespaltet, und da ich mich überzeugte, daß bei mir Linien noch dann eben getrennt werden können, wenn ihr Abstand 0,12 bis 0,14 Å beträgt, so beweist ein Blick auf die von Wood und Kimura festgestellten Komponenten, daß weiter keine Linien von mir aufgelöst werden können. Die Linien, bei denen auf meinen Platten Feinstruktur angedeutet war,

oder wo ich solche zu vermuten glaubte, sind in der folgenden Tabelle in der letzten Spalte angegeben. In den ersten Spalten befinden sich die Angaben von Wood und Kimura, zunächst so, wie sie in den Haupttabellen enthalten sind, dann folgen die mit dem Stufengitter festgestellten Komponenten. Die mit 0,0 bezeichnete ist die stärkste, die mit Minus bezeichneten Komponenten liegen nach kürzeren Wellenlängen.

Bei der Ausführung der Arbeit habe ich eine Reihe von Instrumenten benutzt, die die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dem hiesigen Institut zur Verfügung gestellt hat. Ich benutze die Gelegenheit, auch an dieser Stelle dafür zu danken.

Bonn, den 1. Juli 1929.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über die Intensitätsverteilung in Linien von Beugungsspektren unter besonderer Berücksichtigung der Linien des Eisens.

Von **P. H. Brodersen** in Bonn.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Es wird die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung der Spektrallinien in Gitterspektrogrammen von der Justierung und von der Lichtquelle untersucht, die insbesondere für die Beurteilung von Sekundärnormalen von Wichtigkeit ist. Es zeigt sich, daß bei extrafokaler Justierung die Linien mehrfach werden. Das wird auf eine allgemeine Gittereigenschaft zurückgeführt. Weiter wurde versucht, Linienverschiebungen, die in Abhängigkeit von der Lichtquelle auftreten, mit Hilfe des Mikrophotometers festzustellen. Dabei zeigt sich, daß das im allgemeinen mit Sicherheit nicht möglich ist.

Der Frage nach der Einfachheit von Wellenlängennormalen wird große Bedeutung beigelegt, denn es hat natürlich keinen Zweck, die Wellenlänge von Linien, die aus mehreren Komponenten bestehen, auf 0,001 oder gar 0,0001 Å anzugeben. Andererseits kann man oft auch bei solchen Konglomeraten von Einzellinien eine Wellenlänge mit großer Genauigkeit messen. Wie diese Wellenlänge definiert ist, ist bei der üblichen okularen Meßmethode eine physiologische Frage. Es kann die Mitte oder wahrscheinlicher der Schwerpunkt der Linie sein oder ein Wert zwischen beiden. Außerdem ist eine solche Messung natürlich von der Person des Beobachters abhängig. Es ist deshalb vorgeschlagen worden, beim Messen das Mikrophotometer zu benutzen und als Wellenlänge der Linie diejenige des Schwärzungsmaximums zu definieren.

Auf diese Weise würde man von physiologischen Fehlern natürlich freikommen, aber eine andere Fehlerquelle, die Verschiebung des Schwärzungsmaximums durch Änderung des Intensitätsverhältnisses der einzelnen Komponenten ist darum nicht beseitigt.

Für eine solche Verschiebung des Intensitätsverhältnisses kommen zwei verschiedene Ursachen in Betracht — die Lichtquelle und das Gitter.

Über die Lichtquellen, die zur Erzeugung von Normalen dienen sollen, sind daher eine ganze Reihe von Vorschriften und Rezepten ver-

öffentlicht. Da wäre zu nennen der Pfundbogen* zwischen zwei Eisenstäben und zwischen Eisen und Kohle mit mehr oder weniger Abblendung der Pole**, der Vakuumbogen*** und neuerdings die von K. L. Wolf im Einsteinturm ausgearbeitete Eisenvakuumlampe****.

Alle diese Vorschriften sollen den Einfluß der verschiedenen Verbreiterungs- und Verschiebungseffekte vermindern oder beseitigen. Für die Verbreiterung einer Linie kommt zunächst der Dopplereffekt† in Betracht, der die Linien symmetrisch verbreitert. Für die Intensität einer solchen Linie berechnete Rayleigh den Wert

$$i = b\, e^{-\beta\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right)^2 \lambda_0^2 c^2},$$

worin λ_0 die Wellenlänge der nicht verbreiterten Linie ist, λ eine eng benachbarte, die infolge des Dopplereffekts auftritt. c ist die Lichtgeschwindigkeit, β und b sind Proportionalitätsfaktoren. Unter Benutzung der Gasgesetze erhält man schließlich für die Halbbreite einer Linie die Formel

$$\delta = 0{,}0_6 35813\, \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{M}}\,\dagger\dagger,$$

worin T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht des emittierenden Stoffes bedeutet. Hier bedeutet δ den halben Abstand derjenigen Stellen, an denen die Intensität $\frac{1}{2} I_{max}$ ist. Wenn ich im folgenden von Halbbreite spreche, meine ich den ganzen Abstand, also 2δ.

Die Verbreiterung durch den Dopplereffekt erfolgt symmetrisch zur Lage der unverbreiterten Linie und ist deshalb für die Lage des Schwerpunktes ohne Bedeutung. Unangenehmer ist da schon der Poleffekt und der Druckeffekt, die beide eine Verschiebung der ganzen Linie hervorrufen können. Beim Poleffekt dürfte der Starkeffekt††† eine wesentliche Rolle spielen, der durch das starke Feld in der Nähe der Pole hervorgerufen wird. Wenn hierbei die Aufspaltung so erfolgt, daß die Linien rechts und links von der ursprünglichen Linie ungleiche Intensität haben, so ist die Lage des Schwerpunktes von der Größe der Aufspaltung abhängig, und zwar wandert der Schwerpunkt bei stärkerer Aufspaltung

---

* A. H. Pfund, Astrophys. Journ. **27**, 296, 1906.
** Berichte d. Int. astr. Union.
*** W. F. Meggers, Astrophys. Journ. **60**, 60, 1924.
**** K. L. Wolf, Naturw. **15**, 981, 1927 und ZS. f. Phys. **44**, 170, 1927.
† J. Stark, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **12**, 366, 1915.
†† Hieraus folgt für Fe bei $T = 3000^0$ und $\lambda = 4000$ Å etwa $\delta = 0{,}01$.
††† J. Stark, Ann. d. Phys. **43**, 1017, 1914.

nach der Seite der stärkeren Komponenten. Hierbei ist dann das Ergebnis der Messung abhängig von der Belichtungszeit der Aufnahme*. Schwach belichtete Aufnahmen ermöglichen bessere Messungen als stark belichtete, wo das wirkliche Maximum nicht mehr zu erkennen ist und wo das Auge dann falsch einstellt. Den Einfluß des Poleffekts versucht man dadurch zu verkleinern, daß man zur Aufnahme nur den mittleren Teil des Bogens verwendet, wo das Feld natürlich am kleinsten ist. Den Druckeffekt sucht Meggers durch Verwendung des Vakuumbogens zu verringern.

Neben diesen Effekten macht sich nun, wie schon oben bemerkt, als weiterer wichtiger Faktor die Verbreiterung durch den Spektralapparat bemerkar. Wenn ich also aus den Linienbildern, die mir ein Spektralapparat liefert, etwas über die wahre Intensitätsverteilung schließen will, muß ich mir zunächst darüber klar werden, wie groß der verbreiternde Einfluß der Apparatur ist. Die Formeln, die hierfür in Betracht kommen, entnehme ich der Arbeit von L. S. Ornstein und M. Minnaert** über „Die Intensitätsverteilung in Aufnahmen von Spektrallinien und ihre Anwendung auf photometrische Messungen". Danach ist die Intensitätskurve für die Spaltbreite s gegeben durch die Formel

$$j(x) = \int_{x-\frac{\sigma}{2}}^{x+\frac{\sigma}{2}} i(\xi)\, d\xi,$$

worin

$$x = \frac{B}{\lambda} \cdot \frac{e}{f_2} \cos\alpha \cos\beta$$

und

$$\sigma = \frac{B}{\lambda} \cdot \frac{s}{f_1}.$$

Dabei bedeutet B die Breite der beugenden Öffnung, l die Entfernung auf der Platte, f_2 die Brennweite des Kameraobjektivs, α ist der Winkel mit der Plattennormalen und β der mit der Normalen auf der beugenden Öffnung. f_1 ist die Brennweite des Kollimators. Bei den meisten Aufnahmen habe ich nun ein Konkavgitter von 6,5 m Radius und 15 cm Durchmesser benutzt. Die Spaltbreite lag zwischen 10 und 20 μ. Da die Abneysche Aufstellung des Gitters benutzt wurde, ist $\alpha = \beta = 0$.

---

* E. Lau, Phys. ZS. **27**, 870, 1926.

** L. S. Ornstein und M. Minnaert, ZS. f. Phys. **43**, 404, 1927.

Es ergibt sich $\sigma = \frac{\pi}{2}$ bis π. Wenn $x - \frac{\sigma}{2} = 0{,}8$ ist, so ist die Intensität nahe Null. Für $x = \frac{\sigma}{2} = 0{,}8$ ergibt sich aber $x = 1{,}05$ bis $1{,}3 = \frac{l}{20}$, also $l = 21$ bis $26\,\mu$. In einer Entfernung von 21 bis $26\,\mu$ von der Mitte der Linie sollte die Kurve der Apparatverbreiterung praktisch gleich Null sein. Die Linienbreite, am Fuße der Photometerkurven gemessen, liegt aber bei mir zwischen 5 und 10 mm. Wenn man also durch den Maßstab des Photometers (1 : 53,0) dividiert, erhält man für die Linienbreite 100 bis $200\,\mu$. Daran ist also die Apparatverbreiterung mit etwa 20% beteiligt.

Ebenfalls verbreitert wird das Bild einer Linie auch noch durch den photographischen Prozeß, und zwar durch die Streuung in der Schicht, die bei jeder Plattensorte verschieden stark ist (Abhängigkeit von Gradation, Korngröße, Schichtdicke, Art des Entwicklers und Entwicklungszeit). Alle diese Einflüsse des Spektralapparats wirken im Sinne einer symmetrischen Verbreiterung. Die Streuung in der Platte kann allerdings bei schiefem Einfall und, wenn die Schichtdicke nicht zu vernachlässigen ist, auch im Sinne einer unsymmetrischen Verbreiterung, d. h. im Sinne einer Verschiebung des Schwerpunktes wirken. Diese Möglichkeit kommt aber bei mir wegen des senkrechten Einfalles nicht in Betracht.

Endlich muß man auch noch an Abbildungsfehler denken, und zwar an solche, die bei allen Gittern auftreten, die also Eigenschaften eines geteilten Hohlspiegels sind, und solche, die bei jedem Gitter verschieden sind, also auf Teilungsfehler zurückzuführen sind*.

Um diese letzten beiden Fehlerquellen näher zu untersuchen, habe ich eine Reihe von extrafokalen Aufnahmen gemacht. Das Gitter war ein großes Rowlandsches Konkavgitter von 6,5 m Radius und 110000 Strichen auf $15 \times 5\,\text{cm}^2$ geteilter Fläche in der Abneyschen Aufstellung. Zur Herabsetzung des Einflusses der Torsion war der Spalt bis auf etwa 1 mm abgeblendet.

Wenn man mit dem Spalt langsam aus dem Fokus herausgeht, erhält man zunächst verwaschene, verbreiterte Linien, wie es ja auch zu erwarten ist. Diese Linien sind aber unsymmetrisch geschwärzt (Fig. 1). Geht man noch weiter, so löst sich jede Linie in eine Doppellinie auf,

* L. C. Glaser, ZS. f. techn. Phys. 7, 31, 1926.

die bei gut beseitigter Torsion auch recht scharf wird, und deren Komponenten ungleiche Intensität haben (Fig. 2). Noch stärker extrafokale Aufnahmen zeigen drei getrennte Linien, von denen jedoch die mittlere merkwürdigerweise schief zu den beiden äußeren liegt, die einander parallel sind (Fig. 3).

Bei Erklärungsversuchen dieser Erscheinung liegt nun der Gedanke nahe, daß diese Teillinien von verschiedenen Teilen des Gitters hervorgebracht werden. Bei guter Justierung überdecken sich diese Einzel-

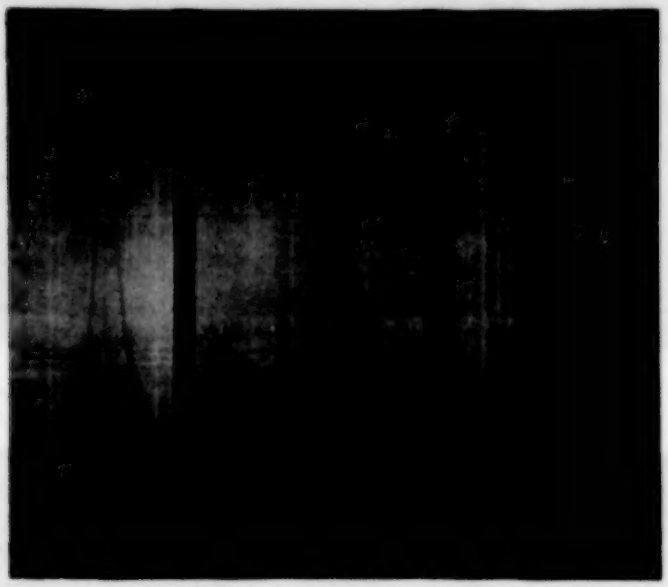


Fig. 1.

bilder, und man kann dann aus dem Intensitätsverlauf einer solchen Linie nichts über den wirklichen Intensitätsverlauf aussagen. Um derartige Einflüsse festzustellen, habe ich einen Teil des Gitters abgeblendet. Wenn ich die linke oder rechte Hälfte abblendete, erhielt ich verhältnismäßig scharfe einfache Linien. Zwei weitere Aufnahmen machte ich übereinander auf dieselbe Platte, einmal mit der linken und einmal mit der rechten Hälfte des Gitters. Das Resultat waren zwei einzelne Linien, die aber nicht die gleiche Lage hatten, sondern genau um das Stück voneinander entfernt waren, das zwischen den beiden parallelen Komponenten der dreifachen Aufnahme lag. Das wäre also eine Bestätigung der obigen Annahme, wobei allerdings zu beachten ist, daß die mittlere Komponente auch dann nicht erschien, als ich zwei Aufnahmen mit verschiedenen Hälften des Gitters übereinander machte. Beim Abblenden der beiden äußeren Viertel trat nur eine verschwommene Linie auf.

Eine weitere Möglichkeit wäre es nun, die Interferenzen längs Brennlinien für die ganze Erscheinung oder wenigstens für diese mittlere Komponente verantwortlich zu machen. Bei dieser Anschauung muß der Ab-

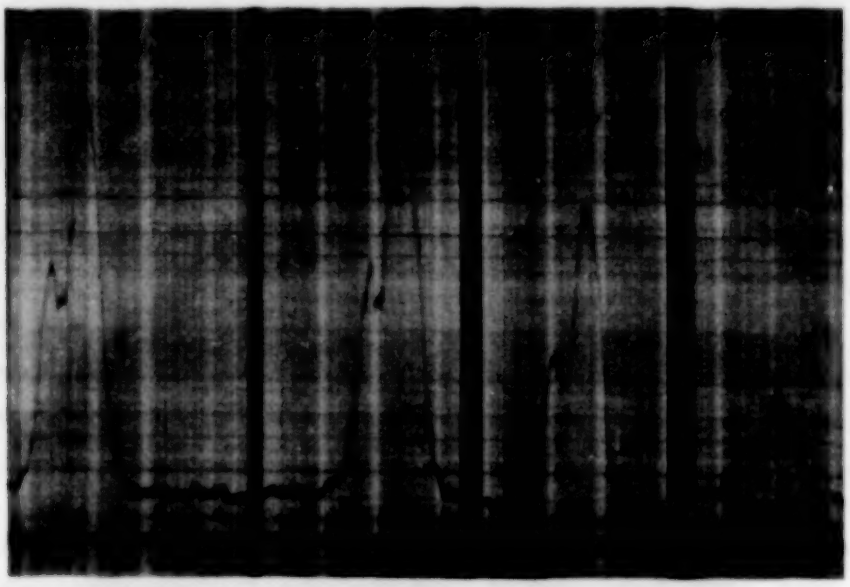


Fig. 2.

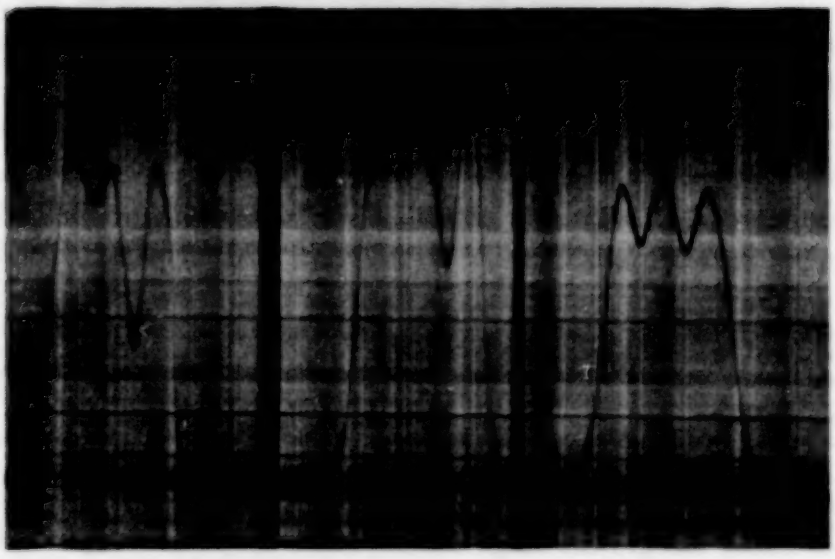


Fig. 3.

stand der Komponenten natürlich von der Wellenlänge der Linie abhängig sein, während er bei Annahme von Gitterfehlern durch die Stellung des Spaltes zum Gitter allein gegeben ist. Um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden, habe ich den Spalt so justiert, daß ich das

Spektrum zweiter und dritter Ordnung leidlich gleich stark auf die Platte bekam. Es erwies sich hierzu die Gegend 5100 Å bzw. 3400 Å als geeignet. Da der Abstand der Komponenten bei Annahme von Interferenzen längs Brennlinien proportional $\lambda^{3/2}$ ist, muß in meinem Falle der Abstand der ultravioletten Linienkomponenten sich zu dem der grünen verhalten wie $2/3)^{3/2} : 1 = 0{,}55 : 1$. Die grünen Linien müßten also rund doppelt so weit aufgespalten sein, wie die ultravioletten, die mit ihnen ungefähr koinzidieren, und das ist nicht der Fall.

Meßergebnisse an den extrafokalen Aufnahmen.

λ	Fußbreite mm	Lage der Spitze*	Lage des zweiten Maximums	Höhe mm	Halbbreite** mm	Bemerkungen
		Platte 1.	Gitter I.	Radiuskorrektion 6,0.		
4245,261	0,212	0,085	0,16	37,5	0,070 (35)	—
4219,366	0,245	0,14	—	55,5	0,090 (40)	starke Kornstörungen am Fuß
4184,896	0,335	0,172	—	53	0,080 (37)	—
4175,642	0,235	0,082	—	55	0,080 (35)	—
4156,806	0,275	0,10	0,188	56	0,080 (37)	—
		Platte 3.	Gitter I.	Radiuskorrektion 6,2.		
4219,366	0,31	0,157	—	62,5	0,100 (44)	—
4219,366 (Pl. 3a)	0,23	0,11	—	31	0,080 (35)	—
4203,988	0,26	0,16	—	51	0,080 (35)	starke Kornstörungen am Fuß
4184,846	0,32	0,16	—	53	0,071 (30)	—
4175,642	0,30	0,145	—	57,5	0,081 (36)	—
4156,806	0,32	0,16	—	58,5	0,061 (26)	—
		Platte 5.	Gitter I.	Radiuskorrektion 6,4.		
4219,366	0,24	0,10	—	54	0,096 (30)	—
4203,988	0,187	0,093	—	44,5	0,075 (35)	—
4184,846	0,24	0,095	—	49	0,090 (30)	—
4175,642	0,22	0,095	—	53	0,095 (30)	—
4156,806	0,29	0,145	—	54	0,110 (35)	—
4107,495	0,22	0,104	—	53,5	0,090 (42)	umgekehrt registriert
		Platte 7.	Gitter I.	Radiuskorrektion 6,6.		
4245,261	0,31	0,128	0,183	23,4	0,122 (45)	(95)
4219,366	0,28	0,121	—	58,2	0,130 (54)	—
4203,988	0,23	0,097	0,16	44,5	0,086 (35)	(95)
4184,896	0,265	0,11	0,17	48	0,100 (35)	(94)
4175,642	0,26	0,12	—	55	0,095 (35)	—
4156,806	0,335	0,194	0,244	56	0,101 (45)	(94)

* Entfernung der Abszisse der Spitze von der des kurzwelligen Randes der Linie, gemessen am Fuß der Photometerkurve (siehe Fig. 1).

** Die unter „Halbbreite" in Klammern angegebenen Zahlen geben die Entfernung der Abszisse der Spitze von dem Punkt auf der kurzwelligen Seite der Kurve an, dessen Höhe gleich der halben Höhe der Spitze ist. Für das zweite Maximum sind diese Zahlen bei Platte 7 unter „Bemerkungen" angegeben.

λ	Höhe	Halbbreite	Abweichung* absolut	Abweichung* in % von Hb 2
Platte 1. Gitter II. Radiuskorrektion 101.				
4352,739 N**	31,30	2,55	0,075	5,9
4315,090 N	46,70	3,37	0,155	9,0
4219,365	29,70	2,40	0,030	2,5
4191,439 (N)	41,95	3,40?	0,02	1,2
4175,642	18,50	3,90	0,08	4,1
				Mittel 4,54
Platte 2. Gitter II. Radiuskorrektion 104.				
4352,739 N	14,76	4,18	0,03	1,5
4315,090 N	36,13	4,05	0,02	1,0
4282,407 N	48,80	3,70?	0,15	8,1
4219,365	23,70	2,38	0,01	0,8
4191,439 (N)	43,20	3,00?	0,05	3,3
4175,642	22,91	2,20	0,05	4,5
				Mittel 3,2
Platte 3. Gitter II. Radiuskorrektion 107.				
4352,739 N	24,04	3,13	0,09	1,7
4315,090 N	46,27	3,82	0,12	6,3
4282,407 N	49,35	4,80	0,28	11,5
4235,612 (N)	47,90	3,75	0,12	6,6
4219,365	25,47	2,26	0,09	6,9
4191,439 (N)	44,90	3,27	0,035	2,2
4175,642	22,27	2,22	0,01	1,0
				Mittel 5,1
Platte 4. Gitter II. Radiuskorrektion 110.				
4315,090 N	26,70	4,55	0,48	21
4282,407 N	30,55	4,90	0,50	20
4235,612 (N)	21,70	5,18	0,26	10
4219,365	10,20	4,30	0,45	21
4191,439 (N)	21,40	5,47	0,17	(6,2)
				Mittel 18
Platte 6. Gitter II. Radiuskorrektion 125.				
4315,090 N	34,40	7,55	1,22	32,3
4282,407 N	39,35	8,00	1,25	31,2
4235,612 (N)	42,10	7,35	1,08	29,3
4219,365	33,95	5,00	0,90	36,0
4203,365	24,60	4,10	0,20	10
4191,439 (N)	39,58	7,50	1,02	27
				Mittel 27,63

* Definition siehe S. 54. Hb = Halbbreite.

** Normale.

Hier möchte ich kurz die Methode angeben, mit der ich die grünen und ultravioletten Linien rein äußerlich schon unterscheiden konnte. Sie beruht auf der großen Dispersion des Quarzes für ultraviolettes Licht und sah folgendermaßen aus: Es war vor dem Eisenbogen quer ein 0,2 mm dicker Draht aufgespannt, dann folgt eine Quarzlinse, die von dem Draht ein virtuelles Bild entwirft, das für grüne Strahlen so liegt, daß es vom Gitter als scharfe Unterbrechung der Linien in der Kassette abgebildet wird. Die Abbildung des Drahtes durch ultraviolettes Licht liegt so weit dagegen verschoben, daß dieses Bild durch das Gitter nur ganz verschwommen abgebildet wird (Fig. 4).

Die Methode ist natürlich nur bei astigmatisch abbildenden Spektrographen anwendbar und auch da nur dann, wenn bei der benutzten

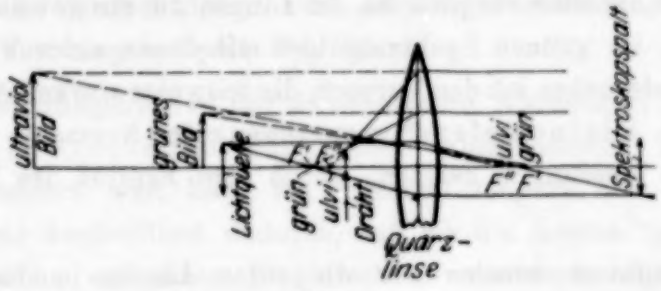


Fig. 4.

Justierung die astigmatischen Punkte genügend weit auseinanderliegen, wie es hier, wo der Spalt ungefähr auf der Mitte des Rowlandschen Kreises stand, der Fall war.

Außerdem versuchte ich, die Erscheinung auch in der nullten Ordnung zu erhalten. Zu diesem Zweck brachte ich ein enges Messingrohr, das am Ende mit den Schneiden zweier Rasierklingen verschlossen war, an das eine Ende der Kassette. Auf diesen Spalt bildete ich den Krater eines Kohlebogens ab und photographierte am anderen Ende der Kassette. Die Bilder zeigten genau dieselbe Aufspaltung bei extrafokaler Einstellung wie die Bilder der ersten, zweiten und dritten Ordnung. Es ist also wohl nicht die Teilung des Gitters, die man hierfür verantwortlich machen muß, sondern eine Hohlspiegeleigenschaft. Gestützt wird diese Annahme noch dadurch, daß ein weiteres Rowlandgitter von 6,3 m Radius und 80000 Strichen auf 13,5 × 7,5 cm² geteilter Fläche dieselbe Aufspaltung der Linien bei langsamem Herausgehen aus dem Fokus zeigte. Bei zwei weiteren Gittern hatten Stichproben dasselbe Resultat.

Wenn nun die Unsymmetrie und Aufspaltung der Spektrallinien bei extrafokaler Justierung die Eigenschaft aller Konkavgitter, nicht die eines

einzelnen, ist, so wird man zwar in den damit erzeugten Spektrogrammen nicht die wahre Intensitätsverteilung erhalten, aber doch jedesmal dieselbe. Das genügt aber für die Praxis durchaus.

Es bleibt also nur noch die Aufgabe, Linien auszusuchen, die ohne komplizierte Lichtquellen reproduzierbar zu erzeugen sind. Im folgenden habe ich nun versucht, zu entscheiden, ob diese Aufgabe mit Hilfe des Mikrophotometers zu lösen ist.

Ich ging dabei von der Annahme aus, daß eine Linie, die gegen ihre ungestörte Lage verschoben ist, auch meistens eine Unsymmetrie in der Intensitätsverteilung aufweist.

Zunächst stellte ich nun die Intensitätsverteilung einiger blauer Normalen fest. Weiter verglich ich die Linien, die ein gewöhnlicher Eisenbogen liefert, im grünen Spektralgebiet mit denen eines Vakuumbogens. Schließlich unternahm ich den Versuch, die teilweise starken Abweichungen, die die von W. Kleinewefers* gemessenen roten Normalen verglichen mit den früheren Messungen zeigten, durch den Einfluß des Poleffektes zu erklären.

Photographiert wurden nur die roten Linien in der ersten, alle anderen in der zweiten Ordnung.

Als Lichtquelle diente für die am Gitter I aufgenommenen violetten und blauen Normalen ein Lichtbogen zwischen zwei dicken Eisenstäben, der mit 3 bis 5 Amp. Stromstärke an einer Batterie von 150 Volt brannte. Der Vorschaltwiderstand betrug 15 Ohm. Die Aufnahmen waren auf Ulviplatten der Firma Dr. Schleussner in etwa 10 Minuten für den vorliegenden Zweck richtig exponiert.

Dieselbe Lichtquelle benutzte ich auch für die erste Aufnahme der grünen Linien, die ich am Gitter I gemacht habe. Die zweite Aufnahme ist mit einer Vakuumlampe gemacht, die bei einem Druck von 30 bis 40 mm Hg und 3 Amp. etwa eine halbe Stunde lang ruhig brannte. Bevor das Licht auf den Spalt gelangte, wurden die ultravioletten Bestandteile durch eine sehr schwache K_2CrO_4-Lösung in einer Glasküvette absorbiert. Als Aufnahmematerial dienten beide Male Dr. Schleussners Viridinplatten. Durch Baden mit Pinaflavol ließ sich die Empfindlichkeit nur unwesentlich steigern. Die Belichtungszeit betrug beim Luftbogen $1^1/_2$, beim Vakuumbogen etwa $2^1/_2$ Stunden.

* W. Kleinewefers, ZS. f. Phys. **42**, 211, 1927.

An dem größeren Gitter habe ich nur mit dem Pfundbogen gearbeitet, und zwar habe ich dieselben Linien wie bei dem kleineren aufgenommen und außerdem noch die oben erwähnten Normalen.

Für die Aufnahmen der blauen Linien wurden Schleussners Viridin-, für die extrafokalen Aufnahmen der blauen und für die grünen Linien Dr. Schleussners Ultrarapidplatten verwendet. Bei diesen Aufnahmen habe ich außerdem den Spalt des Spektrographen durch eine Blende auf etwa 1 mm verkürzt, um den Einfluß der Torsion möglichst klein zu machen. Selbstverständlich war der Spalt vor Beginn der Aufnahmen in seiner ganzen Länge richtig eingestellt. Später wurde die Justierung durch eine empfindliche Libelle erhalten, bei der ein 2 mm langer Skalenteil eine halbe Bogenminute bedeutete. Die Belichtungszeit war bei diesem Verfahren natürlich ziemlich lang: 1 Stunde bei den blauen, und bei den grünen mit 2 mm langem Spalt $1^1/_2$ Stunden.

Die Schwärzungskurven der so erhaltenen Aufnahmen wurden dann mit dem Koch-Goosschen Photometer* ausgemessen. Nachdem das Photometer justiert war, habe ich jedesmal längere Zeit hindurch die Empfindlichkeit kontrolliert dadurch, daß ich die Ausschläge des Fadens durch Nadelstiche auf einem Papierschirm markierte. Erst wenn die Ausschläge einige Zeit hindurch konstant geblieben waren, wurde der Registriermechanismus in Gang gesetzt.

Vor Beginn der eigentlichen Untersuchungen habe ich die Genauigkeit und den Maßstab der registrierten Kurven auf folgende Weise festgestellt: Ein Zeissscher Glasmaßstab, der in 0,01 mm geteilt war, wurde mit sehr engem und kurzem Spalt registriert. Daraus ergab sich das Übersetzungsverhältnis zu 1 : 53,0. Zur Prüfung der Genauigkeit habe ich dann von einer Linie von einer sehr guten Aufnahme (Burns) sechsmal dieselbe Stelle registriert. Dabei ergaben sich folgende Werte:

Aufnahme Nr.	Höhe der Kurve	Breite	
		am Fuß	in der Mitte
1	51,30	12,30	6,10
2	51,27	12,45	6,17
3	51,27	11,85	5,79
4	51,27	11,98	5,85
5	51,40	(12,04)	5,88
6	51,40	12,09	6,11

* P. P. Koch, Ann. d. Phys. **39**, 705, 1912 und F. Goos, ZS. f. Instrkde. **41**, 313, 1921

Nach dieser Tabelle sieht es nun so aus, als ob sich in den Werten eine systematische Verzeichnung der Kurven bemerkbar machte. Ich habe darum den Fehler, der durch die Abweichung der Registrierplatte vom Kreis auftreten kann, berechnet und mit den wirklichen Abweichungen verglichen.

Es ergibt sich für eine Länge der Platte von 24 cm und einen Abstand der Plattenmitte vom Spiegel von 177 cm eine Vergrößerung des Maßstabes von der Mitte der Platte bis zum Ende im Verhältnis 1 : 1,005. Der Fehler, der durch die Abweichung der Registrierplatte vom Kreis entsteht, ist also = 0,5 % maximal. Zwischen dem größten Wert der Tabelle 6,17 und dem kleinsten 5,79 besteht aber eine Abweichung von 6,5 %, zwischen 12,45 und 11,85 von 5,0 %. Andererseits zeigen die Höhen der Kurven keine größeren Abweichungen als die errechneten (etwa 0,25 %). Zum Teil sind diese Fehler sicher dem Photometer zuzuschreiben, und die weitere Untersuchung muß nun zeigen, ob die wirklich auftretenden Effekte dadurch überdeckt werden oder nicht.

Danach habe ich die Registrierkurven einer Linie verglichen, die zu verschiedenen Stellen dieser Linie gehörten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Aufnahme Nr.	Höhe der Kurve	Halbbreite	Abweichung	
			absolut	in %
1	48,26	5,74	— 0,05	— 1,77
2	49,17	5,25	— 0,125	— 4,77
3	49,00	4,62	+ 0,04	+ 1,73
4	50,45	4,73	— 0,085	— 3,59
5	50,00	4,80	+ 0,20	+ 8,35
6	50,00	5,36	+ 0,18	+ 6,70

Hierin ist unter Abweichung die Differenz zwischen der Lage der Spitze und der Mitte der Halbbreite verstanden. Es zeigt sich, daß bei einer Mittelbildung eine symmetrische Kurve herauskommt, daß aber die einzelnen Kurven Unsymmetrien zeigen.

Bei dieser Versuchsreihe treten nun noch viel größere Schwankungen der Halbwertsbreite auf (bis zu 20 %), die ich außer den Fehlern des Spektroskopspaltes in erster Linie der unregelmäßigen Verteilung der Silberkörner in der Photoplatte zur Last legen möchte. Trotzdem habe ich bei meinen Untersuchungen keine besonders feinkörnigen oder etwa Kollodiumplatten verwendet, denn es kam in erster Linie auf das Verhalten

der Linien unter normalen Laboratoriumsbedingungen an, und da ist es eben meistens nötig, mit hochempfindlichen Platten zu arbeiten, die immer ziemlich grobes Korn haben. Weiter könnte man den Fehlern etwas von ihrem Einfluß nehmen, daß man mit einem längeren Spalt photometrierte. Hierbei ergibt sich aber die Schwierigkeit, eine Lichtquelle zu finden, die bei großer Flächenhelligkeit auch große Länge hat. Gewöhnliche gasgefüllte Metalldrahtlampen sind für diesen Zweck jedenfalls ungeeignet, weil die Spirale sich immer in kurzer Zeit verbiegt, so daß man doch kein größeres Stück des Spaltes gleichmäßig beleuchten kann.

Der zweite Teil der Untersuchungen befaßt sich mit den Abweichungen, die die von Kleinewefers gemessenen roten Normalen gegen die früheren Messungen zeigen. Diese Abweichungen sind ganz bedeutend größer als der berechnete mittlere wahrscheinliche Fehler. Ich habe versucht, durch eine Reihe von Aufnahmen diese Abweichungen auf den Poleffekt zurückzuführen.

Die benutzte Apparatur war folgende: als Lichtquelle ein Pfundbogen, der durch einen Tessar 1 : 4,5 von Zeiss auf einen quer zum Bogen liegenden Spalt, der in der Höhe verschiebbar war, abgebildet wurde. Zwischen Bogen und Linse befand sich noch eine dicke Spiegelglasscheibe, um die Hitze abzuhalten. Der Querspalt hatte eine Breite von etwa 0,5 mm. Durch eine Linse von 25 cm Brennweite gelangte das Licht auf ein Umkehrprisma, dessen Basis gegen den ersten Spalt um 45° verdreht war. Darauf folgte ein total reflektierendes Prisma und endlich der Spalt des Spektrographen.

Durch Änderung der Höhe des Querspaltes hatte ich es nun in der Hand, eine beliebige Partie des Bogens für die Aufnahme zu verwenden.

Mit dieser Anordnung habe ich die Mitte des Bogens und das Ende an der Kathode untersucht. In der Nähe der Anode lieferte der Bogen so wenig Licht, daß sich eine Aufnahme, die sich zum Photometrieren geeignet hätte, auch bei einer Belichtungszeit von über 3 Stunden nicht erzielen ließ. Als Aufnahmematerial dienten hierbei die panchromatischen Ilfordplatten, die ich 2 bis 3 Stunden belichtete. Entwickelt wurde wie immer mit Metol-Hydrochinon 1 : 4. Diesmal jedoch mit erheblichem Bromkalizusatz und Kühlung durch einige Eisstückchen (die Aufnahmen wurden im Sommer gemacht) etwa 3 Minuten lang. Nur so ließen sich nahezu schleierfreie Platten erhalten. Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

λ	Fuß	Max.	Höhe	Halbbr.	Max.
			(—) Pol des Bogens.		
6430,855	6,70	3,70	42,45	1,95	1,00
	6,90	4,20	42,30	1,85	1,00
	7,25	4,23	48,70	1,90	0,90
6421,358	6,50	3,66	30,55	2,00	0,96
	6,45	3,55	37,10	1,85	0,90
6411,673	7,30	4,14	25,30	2,40	1,34
	6,00	3,40	14,95	2,35	1,25
6400,018	8,40	4,60	63,40	2,55	1,35
6393,610	8,27	4,70	56,30	3,24	1,63
	7,15	4,05	53,20	3,00	1,45
6335,339	5,20	2,90	15,60	2,35	1,22
	6,50	3,80	19,95	2,57	1,40
6318,027	5,85	3,15	19,00	2,45	1,28
	6,20	2,80	14,62	2,10	1,20
6301,523	5,57	2,77	13,75	2,59	1,18
	4,18	2,88	14,65	2,61	1,24
6252,565	—	—	52,30	3,14	1,47
	7,20	3,50	45,10	2,65	1,20
6230,738	9,10	4,25	57,40	3,60	1,80
	10,80	4,92	59,40	4,40	2,12
6191,571	8,50	4,00	57,70	3,71	1,87
	8,00	3,92	56,00	3,20	1,66
			Mitte des Bogens.		
6430,855	8,90	4,70	55,20	3,70	1,70
	6,65	3,79	37,70	2,43	1,32
6421,358	6,30	3,65	25,60	2,54	1,37
	6,70	3,60	52,00	2,90	1,40
6411,673	8,26	4,51	47,95	3,15	1,55
6400,018	9,05	4,78	56,20	4,00	2,00
	10,77	5,42	60,30	5,00	2,50
6391,610	—	—	48,90	4,70	2,70
	8,60	4,90	44,50	4,10	2,10
6335,339	5,90	3,00	21,00	2,80	1,40
	6,90	3,20	34,40	2,60	1,40
6318,027	9,75	5,85	33,60	3,30	1,75
	6,30	3,55	30,00	2,85	1,45
6301,523	7,30	3,90	23,60	3,00	1,60
	8,25	3,90	30,30	3,50	1,70
6252,565	9,80	4,05	46,50	4,00	2,00
	6,10	3,30	39,70	3,10	1,60
6230,738	7,90	3,45	59,90	3,40	1,65
6230,733	11,40	4,90	64,00	4,90	2,20
	7,90	3,45	59,90	3,40	1,65
6191,571	6,40	3,10	56,60	3,00	1,35
	9,60	3,90	62,70	4,40	2,30
6137,702	7,77	3,38	60,70	4,00	2,00

Aus diesen Werten habe ich nun die Abweichungen in Prozenten der halben Halbbreite berechnet, wie oben bei der Prüfung der Genauigkeit des Verfahrens. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

λ	(—) Pol des Bogens		Mitte des Bogens		Abweichungen gegen Kleinewefers*			
	Fuß %	Mitte %	Fuß %	Mitte %	M.	E.	N.	A. U.
						‰		
6430,855	10	2	5,6	8	2	1	4	4
	22	7,5	16	7,8		Normale *b*4 III		
	16,5	5	—	—	—	—	—	—
6421,358	12,5	4	7,8	3,4	2	—	—	4
	10	3,2	13,5	8,2		Normale *b*4 III		
6411,673	12	12	6,6	1,9	7	—	—	—
	13,5	6	—	—		Normale *d*5 IV		
6400,018	9,5	5,4	4,3	0,0	0	—	—	—
	—	—	0,75	0,0		Normale *d*5 III		
6191,571	6	0,5	3	10	6	—	3	3
	2	3,6	9,5	4,5		Normale *b*4 II		
6230,738	6,5	0,0	14	10	3	—	1	1
	9	3,7	0	3		Normale *b*4 III		
6252,565	—	6,4	12	0,0	1	—	—	2
	2,8	10	8	3,2		Normale *b*4 III		
6335,339	11,5	3,4	1,7	0,0	1	—	2	3
	17	8,5	7,3	7,6		Normale *b*4 III		
6318,027	7,5	4	0,6	6	2	3	1	1
	10	0	12,5	1,4		Normale *b*4 III		
6393,610	13,5	0,6	—	1,5	2	—	2	2
	13	3,3	1,15	2,5		Normale *b*4 III		
6137,702	—	—	13	0,0	3	1	1	0
	—	—	—	—		Normale *b*4 III		

Bevor ich diese Resultate diskutiere, gebe ich gleich die Ergebnisse der Messungen an den grünen Linien zum Vergleich des Luftbogens mit dem Vakuumbogen.

λ	Fuß	Max.	Höhe	Halbbreite	Max.
		Luftbogen.			
5049,830	7,80	4,28	41,90	3,83	2,10
5041,079	6,05	2,45	20,95	2,60	1,08
5012,073	9,00	4,41	47,00	3,97	2,11
5001,881	7,30	3,40	29,00	3,42	1,64
4994,133	5,60	2,63	22,53	2,66	1,30
4983,858	7,42	3,82	12,15	3,60	2,00
4982,524	9,65	5,87	19,60	4,15	2,32
4939,689	5,60	2,75	17,40	2,60	1,15
4919,008	7,60	9,62	55,70	5,82	2,94
		Vakuumbogen.			
5041,079	6,64	3,36	14,00	3,06	1,58
5012,073	6,94	3,17	45,65	3,10	1,51
5001,881	7,90	2,95	40,50	2,60	1,30
4994,133	5,40	2,65	17,30	2,42	1,37
4983,858	5,36	2,68	19,20	2,46	1,25
4982,524	6,60	3,35	27,72	2,80	1,27
4939,689	5,23	2,83	10,65	2,45	1,25
4938,828	6,73	3,43	31,00	2,75	1,40
4919,008	7,42	3,85	66,50	4,09	1,94
4903,325	5,95	2,95	40,50	2,60	1,30

* M = Meggers. E = Eversheim. N = Normale nach Kaysers Handbuch. A. U. = Astronomical Union.

Die Werte für die Unsymmetrie der roten Linien schwanken außerordentlich stark, sogar bei verschiedenen Messungen derselben Linie auf derselben Platte. Irgendwelche sichere Angaben über das Vorhandensein von Poleffekt lassen sich also nicht machen. Die Linie 6411,673, bei der zwischen Meggers und Kleinewefers eine Abweichung von 0,007 auftritt, zeigt in der Nähe des Poles eine Abweichung von 9% im Mittel, während sie in der Mitte, wo sie allerdings nur einmal gemessen ist, nur eine solche von 1,9% hat. Bei der Linie 6191,571 zeigt sich merkwürdigerweise das umgekehrte Phänomen: sie ist in der Mitte stärker unsymmetrisch als am Pol, desgleichen die Linie 6230,738. Die Linie 6400,018 zeigt scheinbar Poleffekt, zwischen den Messungen von Meggers und Kleinewefers besteht aber hier Übereinstimmung. Ebenso zeigt die Linie 6252,565 nur eine Abweichung von einer Einheit gegen Meggers und zwei gegen den Wert der A. U., scheint aber nach meinen Messungen doch wesentlichen Poleffekt zu haben.

Beim Vergleich Luftbogen—Vakuumbogen läßt sich zunächst feststellen, daß im Vakuumbogen alle Linien schmaler und auch durchweg mit besserer Symmetrie erscheinen. Weiter sieht man, daß die Linien 5041,079; 5012,073; 4994,133 und 4939,689, die zu einem Multiplett vom Typus $f_i^5 - f_j^5$ $(i, j = 1, 2, 3, 4, 5)$* gehören, im Luftbogen nicht wesentlich breiter, aber doch weniger symmetrisch erscheinen.

* O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 173, 1924.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Die atmosphärische Sauerstoffbande λ 7600 (*A*-Gruppe).

Von **R. M. Badger*** und **R. Mecke** in Bonn.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Es wird die Sauerstoffbande λ 7600 mit einer kontinuierlichen Lichtquelle in Absorption photographiert und neu ausgemessen. Eine Diskussion der Kombinationsbeziehungen zeigt, daß der von Mulliken gebrachte Termansatz einer $^1\Sigma - {}^3\Sigma$-Interkombination zu Recht besteht.

Wir haben eine Anzahl Versuche unternommen, die „gangbaren" Gase, wie Wasserdampf, Kohlensäure, Ammoniak u. a. auf ihre Absorption im Spektralbereich $\lambda\lambda$ 7000 bis 10000 hin zu untersuchen, und zwar mit dem doppelten Zwecke, einerseits die sogenannten tellurischen Linien des Sonnenspektrums durch den Laboratoriumsversuch direkt zu identifizieren, andererseits aber auch, um von derartig einfachen mehratomigen Molekülen die Rotationsschwingungsspektren, deren Ausläufer gerade noch in diesen jetzt photographisch zugänglichen Spektralbereich hineinreichen, bei der großen Dispersion eines Konkavgitters und nicht mit der bisher üblichen, unzulänglichen Ultrarotapparatur zu analysieren. Über die Resultate dieser mit Erfolg ausgeführten Versuche soll an anderer Stelle noch ausführlich berichtet werden**, hier sei nur ein Nebenresultat gebracht. Wir fanden nämlich auf unseren Aufnahmen stets die *A*-Gruppe des Sonnenspektrums, welche dem atmosphärischen Sauerstoff angehört, als „Verunreinigung" unserer kontinuierlichen Lichtquelle. Eine Durchsicht der über diese Bande vorliegenden Literatur, hauptsächlich in bezug auf ihre Ausmessung, lehrte uns, daß zwar diese Bande wiederholt ausgemessen worden war, doch immer nur im Sonnenspektrum, nicht aber auf direkten Absorptionsaufnahmen. Dies hat bei der großen Länge der durchstrahlten Sauerstoffschicht zur Folge, daß die stark verbreiterten Linien (ihre Breite beträgt über 1 Å) sich nur schwer messen lassen und man zudem Gefahr läuft, durch „blends" falsche Resultate zu erhalten. Da nun die atmosphärischen Sauerstoffbanden als eine $^1\Sigma - {}^3\Sigma$-Interkombination gewisses theoretisches Interesse haben, schien es uns bei dieser Sachlage ratsam, die Bande auf unseren Aufnahmen noch einmal neu auszumessen.

---

* Fellow of the National Research Council of America.

** R. Mecke, Phys. ZS. **30**, 907, 1929; R. M. Badger und R. Mecke, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 333, 1929.

Wegen der Minimalschichtdicke, die zur Erzeugung der *A*-Gruppe des Sauerstoffs in Absorption erforderlich ist, sei auf die kurze Notiz von King* hingewiesen. Während Liveing und Dewar** noch eine 18 m lange Stahlröhre verwendeten, die sie mit Luft von 7 Atmosphären Druck füllen mußten, um die *A*-Gruppe sehen zu können und Egoroff*** eine Weglänge des Lichtes von 90 m Luft wählte, fand King die Bande bereits bei einer Schichtdicke von rund 9,5 m — also bei rund 2 m reinem Sauerstoff****. Bei der erheblich schwächeren *B*-Gruppe war allerdings ein solches von 40 m erforderlich und Liveing und Dewar erhöhten zum gleichen Zwecke den Druck in ihrer Stahlröhre auf 18 Atmosphären. Diese Versuche von King konnten wir nun vollauf bestätigen, denn wir erhielten bei einem großen 6,4 m-Konkavgitter, bei dem der gesamte Lichtweg Lichtquelle–Platte 14 m betrug, die *A*-Gruppe sehr gut ausgebildet, konnten aber die *B*-Gruppe noch nicht feststellen. Da sie aber für uns kein Interesse hatte, haben wir auch nicht weiter danach gesucht.

Die Versuchsanordnung war — von den oben erwähnten Absorptionsversuchen zunächst abgesehen — die denkbar einfachste. Als kontinuierliche Lichtquelle erwies sich eine große Wolframpunktlampe, die sich mit 7,5 Amp. belasten ließ, als sehr bequeme und in ihrer Intensität vollkommen ausreichende Lichtquelle. Die Platten (meistens wurden Ilford Impress verwendet, daneben auch Agfa Normal) wurden nach den üblichen Rezepten mit Neocyanin sensibilisiert und mit Ammoniak überempfindlich gemacht. Die Belichtungszeiten betrugen dabei in erster Ordnung, die hier ausschließlich zur Verwendung kam, rund $^1/_2$ Stunde. Als Vergleichslichtquelle diente der Eisenbogen in zweiter Ordnung. Die Linien wurden nun zunächst nach der Koinzidenzmethode nach Eisennormalen ausgemessen, wegen der prinzipiellen Schwierigkeit aber, Absorptionslinien gegen Emissionslinien zu messen (einige Sauerstofflinien waren auch durch Eisenlinien überlagert), wurden aus diesen Messungen nun diejenigen Sauerstofflinien ausgewählt, bei denen unsere beiden voneinander unabhängig und wiederholt vorgenommenen Messungen mit den Messungen anderer Beobachter (Preliminary Tables, Dieke und Babcock s. u.) die

---

* A. S. King, Astrophys. Journ. **55**, 411, 1922.

** A. D. Liveing und T. Dewar, Proc. Roy. Soc. **46**, 222, 1889.

*** N. Egoroff, C. R. **101**, 1143, 1885.

**** Der Grund dürfte in dem größeren Auflösungsvermögen der großen Konkavgitter zu suchen sein, die feine Absorptionslinien erkennen lassen, während bei kleiner Dispersion die Linien erst bei Druckverbreiterung sichtbar werden. Wir fanden die Banden schon bei einem 3 m-Konkavgitter, d. h. bei rund 6 bis 7 m Lichtweg.

geringsten Abweichungen aufwiesen. Gegen diese Linien als Hilfsnormalen wurden die übrigen Sauerstofflinien neu ausgemessen. Da die Messungen auf verschiedenen Platten vorgenommen und zudem alle Messungen untereinander noch ausgeglichen wurden, so glauben wir mit diesem Verfahren (es wurden auch Kopien hergestellt, um dunkle Linien messen zu können, die leichter zu messen sind als helle Linien im Kontinuum) die Meßfehler und einen eventuell systematischen Fehler auf unter 0,005 Å herabgedrückt zu haben. Die Mittelwerte dieser Messungen sind in Tabelle 1 für den P-Zweig und in Tabelle 2 für den R-Zweig zusammengestellt worden mit gleichzeitigem Vergleich zu anderen Messungen im Sonnenspektrum. Wir haben dabei aber ältere Messungen, die noch auf dem Rowlandschen Wellenlängensystem basierten, nicht mehr berücksichtigt und zum Vergleich nur die Messungen von Meggers* herangezogen, der das Sonnenspektrum gegen Eisenlinien von Burns im Roten gemessen hat, ferner die von Babcock**, der zunächst gegen Neonlinien

Tabelle 1.

P-Zweig der A-Gruppe des Sauerstoffs.

j	λ Mecke und Badger	λ Meggers	λ Rev. Prel. Tables	λ Dieke und Babcock	ν Mecke und Badger	I
0	7620,997	,998	,987	,996	13 118,038	15
2	7623,283	,294	,288	,289	13 114,106	22
	7624,501	,521	,486	,493	13 112,009	23
4	7627,050	,056	,045	,050	13 107,627	24
	7628,217	,250	,227	,203	13 105,622	25
6	7630,995	,020	,019	,021	13 100,851	24
	7632,159	,189	,163	,150	13 098,853	25
8	7635,181	,208	,189	,196	13 093,670	24
	7636,312	,354	,310	,317	13 091,730	25
10	7639,584	,597	,577	,583	13 086,122	22
	7640,701	,726	,693	,694	13 084,208	23
12	7644,185	,215	,195	,197	13 078,245	18
	7645,310	,338	,310	,297	13 076,323	19
14	7649,013	,056	,032	,032	13 069,992	15
	7650,125	,157	,126	,120	13 068,091	16
16	7654,072	,117	,076	,078	13 061,352	12
	7655,166	,206	,178	,172	13 059.486	13
18	7659,38	,396	,350	,359	13 052,30	9
	7660,45	,477	,440	,447	13 050,48	10
20	7664,95	,908	,880	,873	13 042,82	6
	7665,93	,972	,938	,938	13 041,15	6

* W. F. Meggers, Publ. Allegheny Observ. **6**, Nr. 3, 1929.

** H. D. Babcock, Astrophys. Journ. **65**, 140, 1927. Diese Messungen haben Aufnahme gefunden in der „Revision of Rowland's Preliminary Tables with an extension to the present limit of the infra-red". Washington 1928.

Tabelle 2.
R-Zweig der *A*-Gruppe des Sauerstoffs.

j	λ Mecke und Badger	λ Meggers	λ Rev. Prel. Tables	λ Dieke und Babcock	ν Mecke und Badger	*I*
2	7616,14	,153	,134	,143	13 126,403	10
	7615,05	,064	,038	,048	13 128,283	17
4	7613,181	,203	,181	,180	13 131,505	19
	7612,061	,068	,054	,054	13 133,437	23
6	7610,450	,459	—	,450	13 136,216	23
	7609,293	,258	—	,290	13 138,215	27
8	7607,923	,944	—	,911	13 140,580	24
	7606,768	,770	—	,748	13 142,575	27
10	7605,623	,645	—	,628	13 144,555	24
	7604,452	,479	—	,431	13 146,578	24
12	7603,558	,544	—	,553	13 148,124	17
	7602,363	,387	—	,346	13 150,189	18
14	7601,700	,682	—	,695	13 151,338	17
	7600,493	,319	—	,45	13 153,426	15
16	7600,070		—	,09	13 154,158	15
	7598,756	,775	—	,760	13 156,43	24 *d*
18	7597,431	,458	,433	,435	13 158,727	16 *d*
20	7596,53	,520	—	,479	13 160,29	8
22	7596,23	,221	—	,208	13 160,81	10
24	7595,—	,787	,780	,759	—	5
22,26	7595,21	,268	—	,245	13 162,58	10 *d*
28,30	7594,—	,991	,974	,970	—	4 *d*
24	7594,45	,530	,503	,500	13 163,89	6

interferometrisch Hilfsnormalen im Sonnenspektrum bestimmte und daran seine Messungen anschloß, und schließlich die ergänzenden Messungen von Dieke und Babcock*, die auch an interferometrisch bestimmte Hilfsnormalen angeschlossen wurden. Zudem wurden bei ihnen die breiten Sauerstofflinien noch durch photometrische Ausregistrierung der Platten genauer festgelegt. Mit diesen beiden letzteren Messungen stimmen unsere Werte im Durchschnitt auch gut überein, doch soll auf kleine Abweichungen im einzelnen, die unser eingangs erwähntes Bedenken gegenüber der Messung im Sonnenspektrum rechtfertigen, noch näher eingegangen werden. Gegenüber den Messungen von Meggers, die — wohl infolge der Breite der Linien — auch keine zu große innere Genauigkeit besitzen, zeigen unsere Messungen noch eine systematische Abweichung von etwa 0,02 Å, auf die auch Babcock bereits aufmerksam gemacht hat und die er auf die Auswahl der roten Eisennormalen zurückführt. Die letzte Spalte der beiden Tabellen enthält dann noch die Intensitätsangaben der Linien im Sonnenspektrum nach Meggers. Danach besitzen

* G. H. Dieke und H. D. Babcock, Proc. Nat. Acad. **13**, 670, 1927.

die schwächsten auf unseren Aufnahmen gerade noch meßbaren Linien etwa die Intensität 6, so daß wir in der Bande immerhin 43 Linien messen konnten gegenüber 59 Linien im Sonnenspektrum. Aus den Intensitätsangaben geht noch hervor, daß die jeweilig von der Nullinie wegliegende Dublettkomponente (R_1 und P_2) die intensivere ist. Registrierphotometerkurven, die wir von der *A*- und *B*-Gruppe (letztere aus dem Sonnenspektrum entnommen) machten, bestätigten diese Tatsache, doch soll die genaue Intensitätsverteilung der Linien in der Bande noch untersucht werden. Die Gesamtintensität der *A*-Bande dürfte auf unseren Aufnahmen etwa der der α-Bande im Sonnenspektrum gleichkommen. Auch einige Wasserdampflinien der Intensität 6 und darüber erhielten wir auf unseren Aufnahmen infolge der natürlichen Luftfeuchtigkeit. Hierüber wird noch berichtet werden.

Mit Hilfe dieser Messungen sollen jetzt noch einige strittige Strukturfragen der Bande erörtert werden, wobei sich gleichzeitig ein Maß für die erzielte Meßgenauigkeit ergeben wird. Die atmosphärischen Sauerstoffbanden sind bekanntlich auf ihre Struktur hin wiederholt analysiert worden, so von Heurlinger*, Kratzer**, Mecke***, Ossenbrüggen****, Dieke und Babcock† und zuletzt von Mulliken††, der sie wohl richtig als eine Interkombination eines Singulett-Σ-Terms mit dem Grundterm des Sauerstoffmoleküls (Triplett-Σ-Term) deutete. Bekanntlich bestehen die Banden aus Dubletts, die einem *P*- und einem *R*-Zweig angehören, letzterer bildet die Kante. Wir legen zunächst die Numerierung der Linien so fest (siehe Tabelle 1 und 2), daß Linien gleicher Gliednummer einen gleichen angeregten Term besitzen und machen dann mit Mulliken den folgenden Ansatz:

$$\left.\begin{aligned} R_2(j) &= F'(j) - F_2''(j-1), & P_2(j) &= F'(j) - F_2''(j+1), \\ R_1(j) &= F'(j) - F_1''(j), & P_3(j) &= F'(j) - F_3''(j). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

j ist der Totalimpuls des Moleküls und $F_1(j+1) - F_2(j) - F_3(j-1)$ stellt bei dieser Festsetzung die Triplettaufspaltung des Grundterms dar. Ferner ist noch zu beachten, daß wegen der wechselnden Intensitäten bei symmetrischen Molekülen jede zweite Linie hier vollständig ausfällt. Die Fragen, die nun vorwiegend zur Diskussion stehen, sind die nach der

* T. Heurlinger, Untersuchungen über Bandenspektren, Lund 1918.
** A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 167, 1922.
*** R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 233, 1925.
**** W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.
† G. H. Dieke und H. D. Babcock, l. c.
†† R. S. Mulliken, Phys. Rev. **32**, 880, 1928.

Einfachheit des $^1\Sigma$-Terms $F'(j)$ und die nach der Deutung der Dublettaufspaltung. Noch Ossenbrüggen vermutete aus kleinen Differenzen, die besonders die A-Bande bei den Kombinationsbeziehungen zeigte, eine Feinaufspaltung des Terms $F'(j)$, wir werden aber sehen, daß diese Abweichung bei unseren Messungen vollkommen verschwunden ist. Wir bilden deshalb zunächst die beiden Kombinationsbeziehungen

$$\left.\begin{aligned} R_2(j) - P_2(j) &= F_2''(j+1) - F_2''(j-1), \\ R_1(j) - P_3(j) &= F_3''(j) \quad\; - F_1''(j), \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

welche beide den angeregten Term eliminieren. Ist dieser also einfach, d. h. besteht der obige Termansatz (1) zu Recht, so müssen diese Beziehungen (2) für sämtliche Banden des Sauerstoffs die gleichen Werte liefern.

In Tabelle 3 haben wir sämtliche Werte zusammengestellt, wobei für die B- und α-Bande die recht genauen Messungen von Dieke und Babcock verwendet wurden. Ein * bedeutet, daß der Wert durch Überlagerung im R-Zweig gefälscht ist.

Tabelle 3.

$R_2(j) - P_2(j)$. $R_1(j) - P_3(j)$.

j	A Mecke und Badger	B Dieke und Babcock	α Dieke und Babcock	Mittelwert	A Dieke und Babcock	Δ
2	14,394	14,379	14,38	14,385	14,38	0,00
	14,177	14,167	14,17	14,172	14,17	0,00
4	25,883	25,877	25,86	25,876	25,87	− 0,01
	25,810	25,816	25,82	25,814	25,82	+ 0,01
6	37,363	37,374	37,38	37,373	37,34	− 0,03
	37,364	37,379	37,39	37,375	37,41	+ 0,04
8	48,850	48,852	48,86	48,852	48,88	+ 0,03
	48,905	48,924	48,93	48,917	48,97	+ 0,05
10	60,347	60,325	60,24	60,317	60,32	0,00
	60,456	60,451	60,45	60,453	60,49	+ 0,04
12	71,801	71,805	71,81	71,804	71,79	0,00
	71,944	72,04 *	71,97	71,953	72,00	+ 0,05
14	83,247	83,17 *	83,26	83,251	83,25	0,00
	83,434	83,46 *	83,46	83,443	83,54	+ 0,10
16	94,672	94,718	94,70	94,696	94,65	− 0,05
	95,08 *	94,95 *	94,91 *	94,98	95,09 *	+ 0,11
18	105,95 *	106,03 *	105,98	105,98	105,95 *	− 0,03
	106,43 *	106,41	106,47 *	106,44	106,38 *	− 0,06
20	117,58 *	117,59 *	—	117,58	117,59 *	+ 0,01
	117,99 *	117,87	—	117,94	117,90 *	− 0,04

Man sieht daraus, daß — solange man nur die einwandfreien, nicht überlagerten Linien verwendet — keine systematischen Abweichungen vom Mittelwert sich ergeben. Wohl aber tun dies die Messungen der A-Gruppe von Dieke und Babcock und auch die von Meggers, und zwar in dem Sinne, daß die Werte für die zweite Komponente $R_1(j) - P_2(j)$ stets gegenüber dem Mittelwert etwas zu groß ausfallen. Diese Abweichung in der A-Gruppe wird noch deutlicher, wenn wir jetzt die Dublettaufspaltungen der beiden Zweige berechnen. Dieselben sind nach Ansatz (1) gegeben durch

$$\left.\begin{aligned} \Delta R(j) &= F_2''(j-1) - F_1''(j), \\ \Delta P(j) &= F_2''(j+1) - F_3''(j). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Also auch hier wird der erste Term eliminiert, wenn der Ansatz wieder zu Recht besteht. Vergleicht man daher die Messungen zunächst beim P-Zweig, so findet man, daß bei den früheren Messungen (wir haben hier nur die neuesten Messungen von Dieke und Babcock gebracht, da sie die genauesten sein dürften) im Sonnenspektrum die Dubletts in der A-Gruppe stets zu klein gemessen worden sind. Die Abweichung beträgt im Durchschnitt etwa 0,024 cm^{-1} (0,014 Å), hingegen stimmen unsere Messungen mit denen der B- und α-Gruppe wieder gut überein, da die kleinen vielleicht noch feststellbaren systematischen Differenzen in der B-Gruppe (0,008) noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Beim R-Zweig ist der Unterschied nicht so deutlich, die ersten Glieder liefern etwa den richtigen Wert, bei den folgenden ist aber die Aufspaltung in der A-Gruppe diesmal zu groß gemessen worden, im Durchschnitt wieder etwa um 0,03 cm^{-1} (0,02 Å), mit der B- und α-Gruppe stimmen die Messungen gut überein, nur stehen hier wegen der Kantenbildung und der dadurch bedingten Überlagerungen weniger einwandfreie Werte zur Verfügung. Die Erklärung dürfte in beiden Fällen in der bekannten Tatsache zu suchen sein, daß enge Dubletts (auch bei engen Doppelsternen ist das gleiche beobachtet worden) leicht zu eng gemessen werden, sei es durch Überlagerung der Schwärzungskurven, sei es durch andere „Anziehungseffekte", auf die hier nicht eingegangen zu werden braucht. Auf jeden Fall dürften aber die intensiven Absorptionslinien im Sonnenspektrum derart breit sein, daß eine gegenseitige Beeinflussung noch eintritt. Dafür spricht auch die Tatsache, daß die Abweichung bei den höheren Seriengliedern, die wir allerdings nicht mehr messen konnten, verschwindet. Daß im R-Zweig die Aufspaltungen zu groß ausfallen, rührt von der Kantenbildung her: Bei den ersten Gliedern ist der Abstand aufeinanderfolgender Linien etwa

gleich der Dublettaufspaltung, später aber erheblich kleiner, es tritt somit zuerst eine Kompensation, später aber eine Überkompensation der Überlagerungseffekte ein.

Wir haben gerade der Frage der Dublettaufspaltung, aus der wir zunächst auf die strenge Einfachheit des $^1\Sigma$-Terms $F'(j)$ mit Sicherheit schließen können, noch aus einem anderen Grunde ganz besondere Aufmerksamkeit gewidmet. Kramers* hat nämlich theoretisch zeigen können, daß die Termwerte $F_1(j+1)$ und $F_2(j-1)$ energetisch eng benachbart sind und daß die Aufspaltungen — von einem konstanten Gliede abgesehen — sich angenähert darstellen lassen durch

$$\Delta R(j) = \tfrac{3}{2} A\left(1 - \frac{1}{2j+1}\right) + B\left(j + \tfrac{1}{2}\right),$$

$$\Delta P(j) = \tfrac{3}{2} A\left(1 + \frac{1}{2j+1}\right) - B\left(j + \tfrac{1}{2}\right).$$

Für einen bestimmten j-Wert kann also unter Umständen $\Delta R(j) = \Delta P(j)$ werden und beim Sauerstoff liegt dieser Inversionspunkt — wie die Fig. 1 zeigt — bei $j = 6$. Wir vermuteten nun zunächst auf Grund

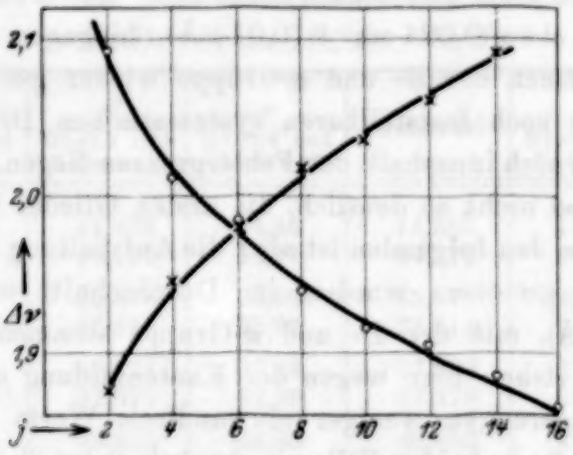


Fig. 1. $\Delta R(j)$, $\Delta P(j)$.

einiger Messungen, daß hier die Dublettaufspaltung der Zweige gestört sei. Wir haben deshalb die Aufspaltungen der Zweige in der A-Gruppe und auch auf einer Aufnahme der B-Gruppe im Sonnenspektrum wiederholt gemessen, können aber eine derartige Störung, die als eine Art Resonanzeffekt leicht zu deuten wäre, nicht nachweisen. Die Meßgenauigkeit dieser relativen Messungen, die wieder für die A- und B-Bande identische Werte ergaben, veranschlagen wir dabei auf etwa 0,005 cm^{-1}. Sie haben in der zweiten Rubrik der Tabelle 4 Aufnahme gefunden und sind bei

* A. Kramers, ZS. f. Phys. **53**, 422, 1929.

Tabelle 4.

j	Meecke und Badger		Dieke und Babcock			Mittel	$\Delta\nu$ ber.
	A	A und B relativ	A	B	α		
			$\Delta R(j) = F_2(j-1) - F_1(j)$				
2	1,880	1,876	1,88	1,872	1,88	1,876	1,869
4	1,932	1,950	1,94	1,950	1,95	1,947	1,946
6	1,999	1,977	2,01	1,981	1,99	1,980	1,987
8	1,995	2,021	2,01	2,021	2,02	2,018	2,016
10	2,023	2,047	2,07	2,045	2,03	2,037	2,041
12	2,065	—	2,15	2,13*	2,06	2,06	2,063
14	2,088	—	2,31*	2,17*	2,09	2,09	2,085
16	2,27*	—	2,29*	2,10*	2,07*	(2,13)	2,106
18	2,29*	—	2,13*	2,12*	2,34*	(2,2)	2,126
20	2,10*	—	2,13*	2,07*	—	2,09	2,146
			$\Delta P(j) = F_2(j+1) - F_3(j)$				
2	2,097	2,093	2,09	2,084	2,09	2,092	2,091
4	2,005	2,012	1,99	2,011	1,99	2,012	2,014
6	1,998	1,984	1,94	1,976	1,98	1,984	1,973
8	1,940	1,939	1,92	1,949	1,95	1,940	1,944
10	1,914	1,913	1,90	1,919	1,92	1,917	1,919
12	1,922	1,905	1,88	1,899	1,90	1,905	1,897
14	1,901	—	1,86	1,877	1,89	1,885	1,875
16	1,866	—	1,87	1,864	1,86	1,865	1,854
18	1,83	—	1,86	1,838	1,85	1,84	1,834

der Mittelbildung mit berücksichtigt worden. Was nun die Darstellung der Aufspaltung durch die Formel von Kramers anbetrifft, so gilt außergewöhnlich gut †

$$\Delta R(j) + \Delta P(j) = 3{,}961 \pm 0{,}003$$

und die Aufspaltungen lassen sich dann für kleine Gliedzahlen befriedigend darstellen durch

$$\Delta R(j) = 1{,}980 + 0{,}00888\,(j + \tfrac{1}{2}) - \frac{0{,}665}{2j+1},$$

$$\Delta P(j) = 1{,}980 - 0{,}00888\,(j + \tfrac{1}{2}) + \frac{0{,}665}{2j+1}.$$

Für größere Gliedzahlen versucht Ossenbrüggen †† eine formelmäßige Darstellung, doch dürfte die von ihm vermutete Störung im R-Zweig größtenteils auf Überlagerungseffekte zurückzuführen sein. Auch die von ihm behauptete Verschiedenheit der Aufspaltungen der P-Komponenten in den einzelnen Banden, die eine Differenzierung des angeregten Terms

† Ausgeglichen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate. Mittlere Abweichung einer Messung von der Formel $= \pm 0{,}006$.

†† W. Ossenbrüggen, ZS. f. Phys. **49**, 167, 1928.

zur Folge haben würde, ist — wie oben schon erwähnt wurde — als nicht reell anzusehen. Wir können also abschließend sagen, daß die Messungen der A-Gruppe im direkten Absorptionsversuch die kleinen systematischen Abweichungen, die der Deutung der Sauerstoffbanden durch den Termansatz (1) bisher noch entgegenstanden, erklärt haben und zum Verschwinden gebracht worden sind. Hierbei ist noch die erfreuliche Tatsache zu berücksichtigen, daß die Genauigkeitsgrenze für die Kombinationsbeziehungen um etwa eine Dezimale weiter getrieben werden konnte, als bisher üblich war (einige $0{,}001\,\mathrm{cm}^{-1}$ gegenüber einigen $0{,}01\,\mathrm{cm}^{-1}$); die Ursache liegt in der günstigen Lage der Banden im äußersten Rot begründet, wo die Frequenzgenauigkeit relativ zur Wellenlängengenauigkeit erheblich gestiegen ist. Es sei aber doch nochmals betont, worauf auch Mulliken u. a. aufmerksam gemacht haben, daß der Termansatz (1) vorläufig noch keineswegs eindeutig gesichert worden ist. Dies wäre erst dann der Fall, wenn durch ein Auffinden der zweiten Bandenfolge $n'' = 1$, $n' = 0, 1, 2 \ldots$ die Kombinationsbeziehungen $R_2(j+1) - P_2(j-1) = F'(j+1) - F'(j-1)$, welche den angeregten Term isolieren würden, nachgeprüft werden könnten.

Wir möchten noch erwähnen, daß uns für diese Untersuchungen Hilfsmittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft von Herrn Prof. Konen in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden. Ferner möchten wir Herrn Dr. Hochheim, Ludwigshafen, für die freundliche Überlassung der Wolframpunktlampe danken.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Ultrarote Absorption und Struktur sehr dünner kathodischer Metallschichten.

Von **Th. Dreisch** und **E. Rütten** in Bonn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 12. August 1929.)

Die bei der Kathodenzerstäubung entstehenden sehr dünnen Gold- und Silberschichten, deren Färbung von den dünnen Schichten des reinen Metalls abweicht, zeigen im kurzwelligen Ultraroten den für kolloidale Substanzen charakteristischen Kurvenverlauf. Von einer gewissen Schichtdicke ab schlägt der Verlauf in den für reine Metalle charakteristischen um. Diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit einer Theorie Falkenhagens.

Während normalerweise lichtdurchlässige Goldschichten grün und Silberschichten blau aussehen, hat man vielfach beobachtet, daß sehr dünne Schichten eine abweichende Färbung zeigen. Als Erklärung für diese Erscheinung wurden oft Verbindungen herangezogen. So denkt Betz* an Goldoxydul und Houllevigue** an Goldhydrür. Auch Lauch*** und Leithäuser**** glauben an Wasserstoffverbindungen des Goldes und des Silbers. Doch stehen diese Annahmen im Widerspruch mit der Tatsache, daß die Färbung von der Herstellungsmethode unabhängig ist. So findet z. B. Fritze† bei zwei kathodisch hergestellten Silberschichten von 2,4 und 2,9 mμ Dicke und einer chemisch hergestellten von 4,7 mμ Dicke deutliche Rotfärbung. Er hält diese Färbung für ein Charakteristikum des reinen Silbers in dieser Dicke.

Eine wertvolle Bestätigung der Annahme, daß es sich um verschiedene Modifikationen handle, stellt die Arbeit von Murmann†† dar. Dieser stellte durch Verdampfen dünne Niederschläge her. Er erhielt bei Antimon zunächst eine hellgelbbraune, sehr durchsichtige Schicht von sehr geringem Reflexionsvermögen. Von einer gewissen Dicke ab traten plötzlich einige dunkle Punkte auf, die in Durchsicht graublau und wesentlich dunkler waren als ihre Umgebung und die stark reflektierten. Diese breiteten sich allmählich über die ganze Fläche aus. Da diese Stellen im Mikroskop kristallinisches Gefüge zeigten, nimmt Murmann an, daß Antimon sich zunächst in einer instabilen Modifikation niederschlägt und dann in

---

* W. Betz, Ann. d. Phys. **18**, 590, 1905.
** L. Houllevigue, Journ. d. phys. **3**, 596, 1907.
*** K. Lauch, Ann. d. Phys. **74**, 55, 1924.
**** G. Leithäuser, ZS. f. Instr. **28**, 113, 1908.
† H. Fritze, Ann. d. Phys. **47**, 763, 1915.
†† H. Murmann, ZS. f. Phys. **54**, 741, 1929.

die stabile kristallinische übergeht. Dieser Vorgang läßt sich durch Erwärmen beschleunigen. Während die amorphe Modifikation im langwelligen Ultrarot zwischen 25 und 110 μ fast 100 % durchläßt, läßt die kristallinische stets weniger als 25 % durch. Von der Wellenlänge hängt die Durchlässigkeit in diesem Bereich nicht ab. Gleichzeitig mit der Durchlässigkeitsabnahme nimmt das Leitvermögen stark zu. Bei Silber machte Murmann ähnliche Beobachtungen.

Betz erhielt bei Gold blaue Schichten, die durch Erwärmen auf 200° in grüne übergeführt werden konnten. Gleichzeitig trat eine Gasabgabe der erhitzten Schichten ein und ihr Widerstand sank auf die Hälfte.

Nun zeigte sich bei einer Untersuchung, die der eine von uns an kathodischen Gold- und Silberschichten ausführte*, daß im kurzwelligen Ultraroten die Kurven für dünne Schichten einen ganz anderen Verlauf zeigten als die für dicke. Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, auf relativ einfache Weise zu prüfen, ob es sich bei den verschiedenfarbigen Metallschichten um einen Unterschied in der Struktur oder um eine Verbindung handelte. Denn bei einer Verbindung hätte sich eine Abhängigkeit von der Art des Füllgases zeigen müssen. Bei einer abweichenden Struktur dagegen dürfte die Absorption nur von der Dicke der Schicht und von der bei der Zerstäubung auftretenden Temperatur abhängen, in der Art, daß bei Überschreitung einer bestimmten Schichtdicke bzw. einer bestimmten Temperatur die ursprüngliche in die metallische Modifikation umschlagen müßte. Die Versuche bestätigten die letztere Annahme.

Auf kathodischem Wege wurde eine Anzahl Gold- und Silberspiegel hergestellt, und zwar wurde, um einen etwaigen Einfluß des Füllgases zu untersuchen, bei Gold mit Wasserstoff, Stickstoff und Kohlendioxyd als Füllgas gearbeitet. Der Rezipient war dauernd mit der Pumpe verbunden und von Zeit zu Zeit wurde etwas frisches Gas zugeführt. Es zeigte sich, daß die Färbung der Schichten von der Art des Gases unabhängig war. Dagegen hing sie deutlich von der Zerstäubungsdauer und der Stromstärke, also von der Schichtdicke ab.

Weiter zeigte sich auch eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur. Arbeitete man nämlich mit kleinem Abstand und nicht zu hohem Vakuum, also großer Stromstärke, so daß sich die Spiegel stärker erwärmten, so trat schon bei relativ dünnen Spiegeln die für die metallische Modifikation charakteristische Färbung auf. War dagegen der Elektrodenabstand größer und das Vakuum sehr hoch, so daß die Stromstärke kleiner

* E. Rütten, ZS. f. Phys. **60**, 1, 1930.

Tabelle 1. Färbung einiger typischer Spiegel in Abhängigkeit von Zerstäubungsdauer und Stromstärke.

Nr.	Zerstäubungsdauer in Minuten	Stromstärke in mA	Farbe des Spiegels
	Gold in Stickstoff		
$2a$	4	5	rötlich-blau
$2b$	6	5	hell-blau
$1d$	10	10	grünlich-blau
W_2	8	20	grün
	Gold in Wasserstoff		
$1a$	5	10	bläulich
$1b$	8	10	grünlich
R_1	10	20	grünlich bis goldig
$7c$	45	15	metallisch
	Gold in Kohlensäure		
$4a$	3	10	rötlich-blau
$4c$	$2^1/_2$	12	bläulich
$4b$	6	12	grün
	Silber in Stickstoff		
W_1	10	15	bläulich
	Silber in Wasserstoff		
$5a$	$1^1/_2$	10	rötlich
$5b$	$3^1/_2$	10	rötlich-gelb
$7b$	15	15	metallisch
$7a$	45	15	metallisch

wurde oder wurde die Zerstäubung von Zeit zu Zeit unterbrochen, um starke Erwärmung des Spiegels zu vermeiden, so gelang es auch, relativ dicke amorphe Schichten zu erhalten. Bemerkenswert war auch ein Spiegel, der in der Mitte, wo er von den auftreffenden Kathodenstrahlen am stärksten erwärmt worden war, grün aussah, während die dünneren und weniger erwärmten Randpartien noch die blaue Farbe zeigten. Ihrer Dicke nach bewegten sich die untersuchten Schichten zwischen „kaum wahrnehmbar" und „für das Auge undurchlässig". Eine Anzahl typischer Spiegel sind in Tabelle 1 zusammengestellt *.

Die ultrarote Absorption der Spiegel wurde mit der von einem von uns ** schon früher ausführlich beschriebenen Apparatur unter Benutzung eines Flußspatprismas von 60° untersucht. Hierbei zeigte sich, daß bei den dünneren Schichten die Durchlässigkeit mit steigender Wellenlänge zunahm, so daß bei den dünnsten Schichten schließlich nur die Schwächung durch Reflexion blieb (Fig 1). Die dicken Schichten wiesen ausgesprochenen Metallglanz auf und zeigten in Durchsicht die für normale Metallschichten bekannten Farben (grün bei Gold und blau bei Silber). Bei ihnen nahm mit zunehmenden Wellenlängen die Durchlässigkeit ab, wie dies ja bei reinen Metallen der Fall ist. Ihre ultrarote Durchlässigkeit war sehr gering, dickere Schichten waren völlig undurchlässig. Bemerkenswert war besonders eine Kurve für Gold, die einen horizontalen Verlauf zeigte.

* Im ganzen wurden etwa 50 Spiegel angefertigt, wobei uns Herr cand. phys. Gerd Buss in dankenswerter Weise unterstützte.

** Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924.

Es dürfte sich hierbei um den von Murmann beschriebenen Fall handeln, daß die amorphe Phase sich langsam in die kristallinische verwandelt, so daß man die Kurve als eine Superposition der Kurven der beiden Modifikation auffassen kann. Bei dem oben erwähnten Goldspiegel, der in der Mitte grün und am Rande blau aussah, wurde die Absorption beider Teile getrennt gemessen. Sie zeigte entgegengesetzten Verlauf.

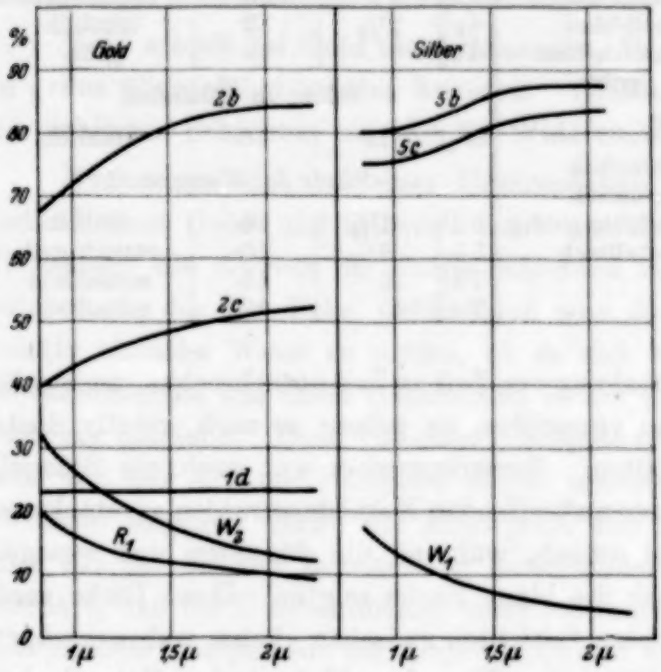


Fig. 1.
Ultrarote Durchlässigkeit dünner kathodischer Gold- und Silberschichten verschiedener Struktur (die Ziffern an den Kurven beziehen sich auf Tabelle 1).

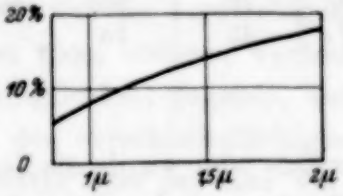


Fig. 2.
Durchlässigkeit eines kolloidalen Silberniederschlags nach Coblentz.

Die Verhältnisse lagen so klar, daß wir, um einen Spiegel starker, mittlerer oder schwacher Absorption zu erhalten, die Glasplatten nur so lange in der Apparatur zu lassen brauchten, bis der Farbton erreicht war, der dem gewünschten ultraroten Kurvenverlauf entsprach.

Die bei den dünnen Schichten erhaltenen Kurven zeigten ihrem Verlauf nach das Bild von Absorptionskurven kolloidaler Substanzen. Diese besitzen ja bekanntlich im Sichtbaren eine Stelle starker Absorption, von der ab die Durchlässigkeit mit wachsenden Wellenlängen rasch zunimmt. Fig. 2 zeigt die Durchlässigkeit eines Niederschlages von kolloidalem Silber nach Coblentz*. Einen gleichartigen Kurvenverlauf erhielt der eine von uns bei einer mit Gelatine gesteiften übersättigten Lösung

* W. W. Coblentz, Soppl. Invest. of infrared spectra, part 6, 53. Washington 1908.

von Alizarin-Cyanin-Grün K, bei der der Farbstoff auskristallisierte, so daß die Lösung für das Auge trübe erschien*. Für Kurven aus dem sichtbaren Spektrum, die den Abfall der Absorption nach dem Ultraroten hin bei einer kolloidalen Goldlösung und einem Goldrubinglas zeigen, sei auf Fig. 21 in dem Beitrag des einen von uns (Dreisch) für das Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 184, verwiesen.

Auch die Färbung der Spiegel ist mit der Annahme einer kolloidalen Struktur durchaus vereinbar. So kann man beispielsweise durch langsames Anlassen oder hohe Anlaßtemperaturen blaues Kolloidalglas erhalten. Bei kolloidalen Goldlösungen kann man durch Beeinflussung der Teilchengröße verschieden gefärbte Lösungen erhalten, und zwar gehen die Goldlösungen mit wachsendem Durchmesser der Teilchen von Rot über Violett nach Blau über. Kolloidale Silbergläser sind gelb. Bei kolloidalen Silberlösungen erhielt Gans** zunächst eine rote Lösung, die durch Zentrifugieren in eine orangefarbige und eine blaurote zerlegt werden konnte. Durch Ultrafiltration erhielt Gans eine gelbe Lösung.

Auch theoretisch ist das von uns gefundene Verhalten der durchsichtigen Metallschichten vorausgesagt worden, und zwar von Falkenhagen***. Dieser nimmt an, daß beim Zerstäuben bzw. beim chemischen Niederschlagen eines Metalls nicht sofort ein zusammenhängender Metallbelag entsteht, sondern daß sich in der ersten Phase sehr feine diskrete Metallteilchen nach Art einer kolloidalen Lösung auf der Oberfläche bzw. Oberflächenschicht des Glases niederschlagen. Die Dicke dieser Schicht ist durch die Oberflächenbeschaffenheit des Glases bestimmt und ändert sich in der ersten Phase nicht, sondern nur der Metallgehalt der Schicht wächst. Bei einem bestimmten Metallgehalt schließt sich die Schicht zu einer zusammenhängenden Metalldecke zusammen. Damit beginnt die zweite Phase, in der sich nur die Schichtdicke vergrößert.

Wenn sich die vorliegende Untersuchung auch nur auf Gold und Silber erstreckt, so ist nach Lage der Dinge doch anzunehmen, daß dieselbe Erscheinung bei einer großen Anzahl von Substanzen auftritt. In diesem Zusammenhang dürfte es von Interesse sein, daß der eine von uns* auch bei dünnen kathodischen Niederschlägen von Tellur und Kohle den für kolloidale Substanzen charakteristischen Kurvenverlauf fand.

---

* E. Rütten, a. a. O.

** R. Gans, Ann. d. Phys. **47**, 270, 1915.

*** H. Falkenhagen in Handb. d. physikal. Optik von Gehrcke, **1**, 795. Leipzig 1927.

[Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.]

Über das Spektrum des Bormonoxyds.

Von **Werner Scheib** in Bonn.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Das Spektrum der Borsäure im Bogen wird ausgemessen und analysiert.

Man kennt bisher drei Spektren des Bors, ein Funkenspektrum und zwei Bandenspektren. Eines der beiden Bandenspektren tritt in der Borätherflamme oder in der mit fester Borsäure beschickten Bunsenflamme auf (1 bis 10)*. Es besteht aus einer Reihe diffuser Maxima, die besonders im Grünen sehr stark sind. Auch im Bogen tritt es auf, zeigte sich aber selbst bei der von mir verwandten großen Dispersion vollkommen kontinuierlich. Man bezeichnet es gewöhnlich als Borsäurespektrum, obwohl seine Zugehörigkeit zur Borsäure schon wegen des Auftretens im Borbogen durchaus nicht sichergestellt ist.

Das Funkenspektrum erhält man durch Funken zwischen graphitischem Bor oder flüssigen Borsäureelektroden (11 bis 15). Es besteht nur aus wenigen Linien, von denen das Paar bei 2496 und 2497 Å die Restlinien bildet.

Am interessantesten ist jedoch ein vielleicht zuerst von Ciamician (13) mit schwachen Funken in Borfluor beobachtetes, dann von Hagenbach und Konen (15) im mit fester Borsäure beschickten Bogen erhaltenes Bandenspektrum, das bisher dem elementaren Bor zugeschrieben wurde. Das Spektrum erstreckt sich von 2100 bis 7300 Å, vielleicht sogar noch viel weiter ins Rot hinein. Es besteht aus einer großen Anzahl sich übereinanderlagernder Bandensysteme, die noch überdeckt sind von den diffusen Maxima des sogenannten Borsäurespektrums. Auch die charakteristischen Linien des Bors bei 2496 und 2497 Å treten auf. Fig. 1 und 2 zeigen Teile des Spektrums. Fig. 1 zeigt die Kante der Bande (0, 4), Fig. 2 einige charakteristische Liniengruppen der Bande (0, 3) in großer Entfernung von der Kante.

---

* Die eingeklammerten Zahlen weisen auf die entsprechenden Nummern im Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin.

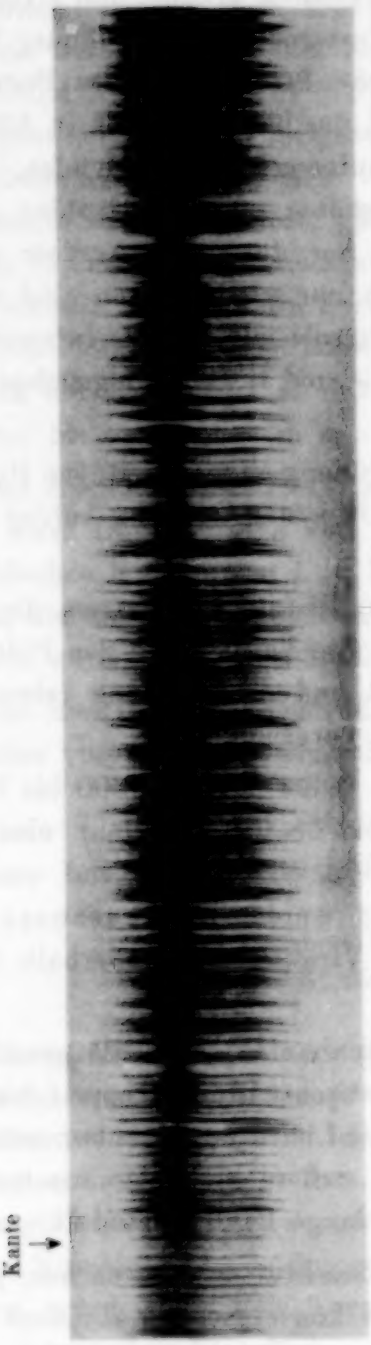


Fig. 1. Kante der Bande (0, 4).

Fig. 2. Charakteristische Liniengruppen der Bande (0, 3).

Eine zuerst an einem 1 m-Gitter hergestellte Übersichtsaufnahme ließ erkennen, daß die zu untersuchenden Bandensysteme besonders stark in der Gegend von 4000 bis 6000 Å auftreten und daß es möglich ist, die auch in diesem Spektralbereich auftretenden Kohle- und Cyanbanden fast gänzlich zu unterdrücken durch Verwendung sehr dünner Kohlenstäbe ($^1/_2$ cm Durchmesser) und reichliche Beschickung des Bogens mit kristallisierter Borsäure. Die Intensität der Banden wurde in Abhängigkeit von der verwandten Stromstärke untersucht und gefunden, daß sie bei 1 bis 2 Amp. und 220 Volt am größten ist. Die Kohlen wurden möglichst weit auseinandergezogen und nur die grüne Aureole auf den Spalt projiziert, da die Banden im Kern nur sehr schwach sind und vor allen Dingen die Kohlebanden in der Aureole nur geringe Intensität aufweisen, wie übrigens schon Hagenbach und Konen angegeben haben. Man sehe auch (16).

Die Aufnahmen wurden in erster Ordnung an einem großen Rowlandkonkavgitter gemacht. Die Dispersion in erster Ordnung betrug 1,98 Å pro Millimeter.

Als Vergleichslichtquelle diente ein Pfund-Eisenbogen, der in der vorgeschriebenen Weise benutzt wurde. Zur Vermeidung von Poleffekten wurden die Pole sorgfältig abgeblendet und die Zündung (ebenso wie beim Kohlebogen) außerhalb des Spaltes vorgenommen.

Das Spektrum wurde aufgenommen in der Gegend 3600 bis 7000 Å. Die Belichtungszeit betrug von 3600 bis 5800 Å ungefähr eine halbe Stunde, für den Bereich 5800 bis 6400 Å eine Stunde und von 6400 bis 7000 Å $2^1/_2$ Stdn. Im blauen Gebiet wurden Schleussners Ultrarapidplatten, im grünen Schleussners Viridinplatten, oberhalb 5800 Å Ilfordplatten benutzt.

Beim ersten Anblick scheinen Kanten zu fehlen. Ein genaues Betrachten und Verfolgen einiger charakteristischer Liniengruppen, besonders im Grünen, läßt aber bald erkennen, daß die Linien nach Kanten zusammenlaufen, die nach Violett gerichtet sind, daß es sich also um nach Rot abschattierte und zwar außergewöhnlich lange Banden handelt.

Die Serien gehen von zwei nahe benachbarten Kanten aus, je zwei von ihnen sind besonders intensiv und es konvergieren auch noch Serien von Linien geringerer Intensität nach den gleichen Stellen. Bei starker Vergrößerung stellt es sich heraus, daß die Kanten nicht einfach, sondern doppelt sind, so daß zu jedem System vier Kanten gehören. Die Ausmessung einer Reihe dieser Doppelkanten und ein Vergleich mit den von

Mulliken (17) gemessenen Kanten des Bormonoxyds erweist die vollkommene Identität der beiden Spektren, so daß das B-O-Molekül jetzt mit Sicherheit als Träger dieses Spektrums angesehen werden kann.

Obwohl bereits R. S. Mulliken (17) im Zusammenhang mit dem Nachweis des Isotopieeffekts das Kantenschema dieses Spektrums aufgestellt und F. A. Jenkins (18) die Struktur angegeben hat, habe ich die begonnene Analyse fortgesetzt, da man erwarten konnte, daß die Verschiedenheit in der Art der Anregung des Spektrums manches Interessante bringen würde. Mulliken untersuchte Bortrichlorid in aktivem Stickstoff und bekam stark ausgeprägte Kanten mit verhältnismäßig schnell abklingenden Serien (15 bis 25 Linien). Durch die sehr viel höhere Temperatur im Bogen verschiebt sich das Intensitätsmaximum weit von der Kante fort, so daß die Linien an der Kante schwach sind, sich aber bis zu Laufzahlen $m = 70$ bis 80 verfolgen lassen.

Das Spektrum des B–O besteht aus drei Systemen, den α-Banden mit je zwei Doppelkanten von $\lambda = 12000$ bis 3100 Å, den β-Banden mit einfachen Kanten von $\lambda = 3700$ bis 2100 Å und den Kombinationsbanden, die unter den α-Banden liegen und im Gegensatz zu den α- und β-Banden nach Violett abschattiert sind.

Die Analyse der Feinstruktur wurde an vier Bandensystemen des α-Systems vorgenommen, nämlich

$$(0,1)\ \lambda = \begin{matrix}4588{,}927\\4615{,}079\end{matrix}, \quad (0,2)\ \lambda = \begin{matrix}5011{,}840\\5043{,}014\end{matrix},$$

$$(0,3)\ \lambda = \begin{matrix}5513{,}614\\5551{,}334\end{matrix}, \quad (0,4)\ \lambda = \begin{matrix}6117{,}774\\6164{,}173\end{matrix}.$$

Die zu einer Doppelbande gehörigen Linien lassen sich in acht Serien zusammenfassen, von denen je vier zu einer Doppelkante gehören. In der Nähe der Kante war es nicht möglich, alle Linien direkt einer bebestimmten Serie zuzuschreiben. Ihre Zugehörigkeit zu einer bestimmten Serie ergibt sich jedoch zwanglos nach Aufstellung des Termansatzes und aus den Kombinationsbeziehungen. Linien, die nicht aufgefunden werden konnten, wurden aus dem Termansatz berechnet und den Tabellen mit einem + versehen beigefügt.

Als Normalen für die Ausmessung dienten besonders scharfe, nach Kayser-Konen, Handbuch der Spektroskopie (19), als unveränderlich bekannte Eisenlinien. Wesentlich beeinträchtigt wurde die Meßgenauig-

keit durch die übergelagerten diffusen Maxima des Borsäurespektrums, die die zu messenden Linien auf einem kontinuierlichen Grund erscheinen lassen. Der Einfluß zweier Maxima war bei den Linien höherer Laufzahl der Bande (0, 1) so groß, daß von einer Ausmessung oberhalb $m = 55$ abgesehen werden mußte. Aus einer Reihe mehrfach gemessener Linien verschiedener Banden wurde eine Meßgenauigkeit von 0,01 Å errechnet, die allerdings bei einigen diffusen Linien (blends) nicht erreicht wird. Eine Angabe von Intensitäten habe ich unterlassen wegen der überaus häufigen Übereinanderlagerung verschiedener Serien und gar verschiedener Systeme. Wesentlich aber ist, daß von den acht Serien je zwei zu einer Komponente einer Doppelbande gehörende eine bei weitem größere Intensität aufweisen als die beiden anderen. Dieser Intensitätsunterschied wird, wie weiter unten gezeigt werden soll, durch Übereinanderlagerung zweier Serien erklärt. Die Wellenlängen und Schwingungszahlen der sämtlichen Linien sind, in Serien geordnet, in den Tabellen 1 bis 4 zusammengestellt. Die Schwingungszahlen wurden den Tabellen von Kayser entnommen (20).

Die vier Serien einer Komponente einer Doppelbande wurden, entsprechend dem weiter unten entwickelten Termansatz, als R_i-, Q_i-, P_i- und P_i'-Zweige gedeutet ($i = 1,2$), wobei der Index 1 zur Komponente größerer Frequenz der Doppelbande gehört. Der die erste Kante bildende R_1-Zweig erstreckt sich, von der Nullinie ausgehend, nach kurzen Wellenlängen bis ungefähr zur Linie mit der Laufzahl 6 oder 7, kehrt dann um und konnte bis $m = 25$ bis 30 verfolgt werden.

Die Q_i- und P_i-Zweige zeigen gleich große Intensität und konnten bis zur Laufzahl $m = 70$ bis 80 gemessen werden. Der P_1'-Zweig ließ sich nicht ganz bis zur Kante verfolgen, erreichte aber fast ebenso hohe Laufzahlen wie der Q- und P-Zweig. Im Gegensatz zum R_1-Zweig ließ sich der R_2-Zweig der zweiten Komponente bis zu sehr hohen Laufzahlen verfolgen. Schwierigkeiten bereitete jedoch die Auffindung des P_2'-Zweiges. Wegen der geringen Intensität konnte die Lage der Linien erst nach Aufstellung der Kombinationsbeziehungen mit Sicherheit bestimmt werden. Sie wurden erst bei größeren Laufzahlen auf den Vergrößerungen gefunden, waren des öfteren von Linien der intensiven P- oder Q-Zweige überlagert und verschwanden für höhere Laufzahlen bald wieder. Fig. 3 gibt ein Diagramm des Dubletts $\lambda = \left\{\begin{matrix}5513{,}614\\5551{,}334\end{matrix}\right\}$ für die ersten 15 Linien einer jeden Serie als Funktion der Laufzahl m.

Tabelle 1a. Bande (0, 4).

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	6115,959+	16346,15+	6117,224+	16342,77+	6119,788+	16335,92+	6123,646+	16325,63+
2	6115,375+	16349,71+	6117,156+	16342,95+	6121,003+	16332,68+	6126,096+	16319,10+
3	6113,539+	16352,62+	6117,306+	16342,55+	6122,435+	16328,86+	6128,812+	16311,87+
4	6112,605+	16355,12+	6117,680+	16341,55+	6124,092+	16324,44+	6131,740+	16304,08+
5	6111,913+	16356,97+	6118,260+	16340,00+	6125,965+	16319,45+	6134,874+	16295,75+
6	6111,439+	16358,24+	6119,107	16337,74	6128,045+	16313,91+	6138,242+	16286,81+
7	6111,327+	16358,54+	6120,088	16335,12	6130,341+	16307,80+	6141,824+	16277,31+
8	6111,136+	16359,05+	6121,299	16331,89	6132,857+	16301,11+	6145,630+	16267,23+
9	6111,379	16358,40	6122,656	16328,27	6135,613	16293,79	6149,652+	16256,59+
10	6111,723+	16357,48+	6124,368	16323,70	6138,554	16285,98	6153,918	16245,33
11	6112,294	16355,95	6126,265	16318,65	6141,704	16277,63	6158,375+	16233,57+
12	6113,095	16353,81	6128,259	16313,34	6145,183	16268,41	6163,058	16221,23
13	6114,096	16351,13	6130,646	16306,99	6148,697	16259,12	6168,049	16208,11
14	6115,380	16347,70	6133,125	16300,40	6152,529	16248,99	6173,046	16194,99
15	6116,815	16343,86	6135,917	16292,88	6156,578	16238,31	6178,511	16180,66
16	6118,442	16339,52	6138,863	16285,16	6160,872	16226,99	6184,050	16166,17
17	6120,351	16334,42	6142,634	16276,76	6165,362	16215,17	6189,954	16150,85
18	6122,514	16328,65	6145,425	16267,77	6170,090	16202,75	6195,961	16135,09
19	6124,723	16322,76	6149,066	16258,15	6175,074	16189,67	6202,265	16118,69
20	6127,290	16315,92	6152,944	16247,90	6180,282	16176,03	6208,819	16101,68
21	6130,308	16307,89	6157,033	16237,11	6185,721	16161,80	6215,630	16084,03
22			6161,365	16225,69	6191,377	16147,04	6222,606	16066,00
23			6165,968	16213,58	6197,292	16131,63	6229,996	16046,94
24			6170,742	16201,02	6203,425	16115,68	6237,479	16027,69
25			6175,779	16187,82	6209,807	16099,11	6245,229	16007,80
26			6181,059	16173,99	6216,467	16081,87	6253,363	15986,98
27			6186,617	16159,46	6223,337	16064,11	6261,545	15966,09
28			6192,312	16144,60	6230,484	16045,69	6269,951	15944,68
29			6198,287	16129,04	6237,836	16026,77	6278,831	15922,14
30			6204,538	16112,79	6245,513	16007,08	6287,883	15899,22
31			6211,026	16095,96	6253,363	15986,98	6297,079	15876,00
32			6217,784	16078,46	6261,545	15966,09	6306,757	15851,64
33			6224,746	16060,48	6269,951	15944,68	6316,586	15826,97
34			6231,970	16041,86	6278,521	15922,92	6326,678	15801,72
35			6239,536	16022,41	6287,487	15900,22	6337,153	15775,60
36			6247,342	16002,39	6296,644	15877,10	6347,733	15749,31
37			6255,382	15981,82	6306,104	15853,28	6358,695	15722,16
38			6263,554	15960,97	6315,841	15828,84	6369,928	15694,43
39			6272,059	15939,33	6325,821	15803,86	6381,424	15666,16
40			6280,979	15916,69	6336,085	15778,26	6393,210	15637,28
41			6289,951	15893,99	6346,646	15752,01	6405,212	15607,98
42			6299,286	15870,44	6357,477	15725,17	6417,658	15577,71
43			6308,904	15846,24	6368,610	15697,68	6430,355	15546,95
44			6318,792	15821,44	6379,995	15669,67	6443,323	15515,66
45			6328,997	15795,93	6391,715	15640,94	6456,607	15483,74
46			6339,445	15769,90	6403,672	15611,74	6470,254	15451,08
47			6350,111	15743,41	6415,904	15581,97	6484,157	15417,95
48			6361,192	15715,99	6428,583	15551,24	6498,357	15384,26
49			6372,557	15687,96	6441,472	15520,12	6512,905	15349,90
50			6384,138	15659,50	6454,651	15488,43	6527,856	15314,74
51			6396,076	15630,28	6468,249	15455,87	6543,030	15279,23
52			6408,343	15600,36	6482,030	15423,01	6558,587	15242,99
53			6420,867	15569,93	6496,289	15389,16	6574,504	15206,08

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
54			6433,721	15538,82	6510,791	15354,88	6590,784	15168,52
55			6446,919	15507,01	6525,597	15320,04	6607,255	15130,71
56			6460,416	15474,61	6540,797	15284,45	6624,194	15092,01
57			6474,153	15441,78	6556,268	15248,38	6641,251	15053,25
58					6572,127	15211,58		
59					6588,348	15174,13		
60					6604,885	15136,14		
61					6621,843	15097,37		
62					6639,150	15058,02		
63					6656,883	15018,02		
64					6674,976	14977,20		
65					6693,390	14936,00		
66					6712,244	14894,04		
67					6731,468	14851,51		
68					6751,021	14808,49		
69					6771,141	14764,49		
70					6791,630	14719,95		

Tabelle 1b. Bande (0, 4).

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	6163,383+	16220,38+	6164,678+	16216,97+	6167,268+	16210,16+		
2	6162,049+	16223,89+	6164,636+	16217,08+	6168,516+	16206,88+		
3	6160,959+	16226,76+	6164,838+	16216,55+	6170,016+	16202,94+		
4	6160,112+	16228,99+	6165,279+	16215,39+	6171,761+	16198,36+		
5	6159,508+	16230,58+	6165,968	16213,58	6173,803	16193,00		
6	6159,148+	16231,53+	6166,609	16211,10	6176,009	16187,22		
7	6159,030+	16231,84+	6168,049	16208,11	6178,511	16180,66		
8	6159,156+	16231,51+	6169,530	16204,22	6181,224	16173,56		
9	6159,528+	16230,53+	6171,216	16199,79	6184,141	16165,93	6198,624	16128,16
10	6160,139+	16228,92+	6173,046	16194,99	6187,440	16157,31	6202,974	16116,85
11	6160,994+	16226,67+	6175,272	16189,15	6190,824	16148,48	6207,916	16104,02
12	6162,090	16223,78	6177,683	16182,83	6194,591	16138,66	6213,004	16090,83
13	6163,433	16220,25	6180,282	16176,03	6198,616	16128,18	6218,240	16077,28
14	6165,059	16215,97	6183,326	16168,04	6202,845	16117,18	6223,951	16062,53
15	6166,909	16211,10	6186,399	16160,03	6207,324	16105,56	6229,698	16047,71
16	6168,990	16205,64	6189,797	16151,26	6212,034	16093,34	6235,798	16032,01
17	6171,216	16199,79	6193,412	16141,73	6216,967	16080,57	6242,153	16015,69
18	6173,803	16193,00	6197,292	16131,63	6222,250	16066,92	6248,739	15998,81
19	6176,648	16185,54	6201,429	16120,86	6227,744	16052,75	6255,527	15981,45
20	6179,756	16177,40	6205,842	16109,40	6233,492	16037,94	6262,749	15963,02
21	6183,061	16148,76	6210,466	16097,41	6239,536	16022,41	6270,145	15944,19
22	6186,617	16159,46	6215,360	16084,73	6245,824	16006,28	6277,746	15924,89
23	6190,486	16149,36	6220,491	16071,46	6252,355	15989,56	6285,581	15805,04
24	6194,591	16138,66	6225,886	16057,54	6259,114	15972,29	6293,780	15884,32
25	6198,833	16127,62	6231,561	16042,91	6266,123	15954,43		
26	6203,425	16115,68	6237,479	16027,69	6273,427	15935,85		
27	6208,207	16103,26	6243,715	16011,69	6280,979	15916,69		
28	6213,351	16089,93	6250,115	15995,29	6288,890	15896,67		
29	6218,574	16076,42	6256,847	15978,08	6297,079	15876,00		

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
30	6224,187	16061,92	6263,817	15960,30	6305,426	15854,98		
31	6229,996	16046,94	6271,031	15941,94	6319,937	15833,61		
32	6236,170	16031,06	6278,521	15922,92	6323,009	15810,89		
33	6242,577	16014,60	6286,308	15903,20	6332,212	15787,91		
34	6249,160	15997,73	6294,319	15882,96	6341,731	15764,22		
35	6255,859	15980,60	6302,626	15862,02	6351,528	15739,90		
36	6263,238	15961,78	6311,223	15840,42	6361,568	15715,06		
37	6270,655	15942,90	6320,071	15818,24	6371,944	15689,47		
38	6278,264	15923,58	6329,247	15795,31	6382,584	15663,31		
39	6286,308	15903,20	6338,635	15771,92	6393,540	15636,47		
40	6294,622	15882,19	6348,365	15747,74	6404,706	15609,21		
41	6303,146	15860,72	6358,360	15722,99	6416,143	15581,39		
42	6311,935	15838,63	6368,610	15697,68	6428,109	15552,38		
43	6321,039	15815,82	6379,224	15671,56	6440,201	15523,18		
44	6330,400	15792,43	6390,074	15644,95	6452,669	15493,19		
45	6340,058	15768,34	6401,294	15617,54	6465,426	15462,62		
46	6349,982	15743,73	6412,724	15589,70	6478,511	15431,39		
47	6360,244	15718,33	6424,507	15561,10	6491,896	15399,57		
48	6370,804	15692,28	6436,539	15532,02	6505,601	15367,13		
49	6381,668	15665,56	6448,888	15502,27	6519,630	15334,06		
50	6392,749	15638,41	6461,600	15471,78	6534,060	15300,20		
51	6404,056	15610,80	6474,666	15440,55	6548,806	15265,75		
52	6415,723	15582,41	6487,997	15408,83	6563,849	15230,77		
53	6428,109	15552,38	6501,676	15376,41	6579,273	15195,06		
54	6440,201	15523,18	6515,685	15343,35	6594,828	15159,22		
55	6453,064	15492,24	6529,983	15309,75	6611,062	15121,99		
56	6466,137	15460,92	6544,729	15275,26	6627,533	15084,41		
57	6479,375	15429,33	6559,739	15240,31	6644,221	15046,52		
58	6493,101	15396,72	6575,104	15204,69	6661,406	15007,71		
59	6507,195	15363,36	6590,784	15168,52	6679,100	14967,95		
60	6521,494	15329,69	6606,946	15131,41	6697,112	14927,70		
61	6536,266	15295,04	6623,364	15093,91	6715,400	14887,04		
62	6551,230	15260,10	6640,178	15055,68				
63	6566,667	15224,23	6657,353	15016,84				
64	6582,500	15187,61	6674,976	14977,20				
65	6598,457	15150,88	6692,751	14937,42				
66	6615,099	15112,76	6711,223	14896,31				
67	6631,899	15074,48	6729,993	14854,76				
68	6649,082	15035,52	6749,190	14812,51				
69			6768,664	14769,89				
70			6788,698	14726,31				

Tabelle 2a. Bande (0, 3).

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	5512,112+	18136,84+	5513,160+	18133,89+	5515,262+	18126,48+	5518,389+	18116,21+
2	5511,039+	18140,37+	5513,115+	18133,54+	5516,270+	18123,17+	5520,452+	18109,44+
3	5510,157+	18143,27+	5513,267+	18133,04+	5517,474+	18119,22+	5522,706+	18102,05+
4	5509,445+	18145,62+	5513,598+	18131,95+	5518,861+	18114,66+	5525,138+	18094,08+
5	5508,929+	18147,32+	5514,119+	18130,24+	5520,434+	18109,50+	5527,765	18085,48

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
6	5508,592+	18148,43+	5514,822+	18127,93+	5522,190+	18103,74+	5530,573	18076,30
7	5508,443+	18148,92+	5515,710+	18125,01+	5524,137	18097,36	5533,567+	18066,52+
8	5508,468+	18148,84+	5516,778	18121,50	5526,265	18090,39	5536,751	18056,13
9	5508,683+	18148,13+	5518,036	18117,37	5528,585	18082,80	5540,126	18045,13
10	5509,087+	18146,80+	5519,483	18112,62	5531,093	18074,60	5543,720	18033,43
11	5509,660+	18144,91+	5521,108	18107,29	5533,788	18065,80	5547,480	18021,21
12	5510,432+	18142,37+	5522,910	18101,38	5536,707	18056,27	5551,421	18008,42
13	5511,395+	18139,21+	5524,900	18094,86	5539,751	18046,32	5555,506	17995,18
14	5512,602	18135,23	5527,061	18087,78	5543,000	18035,76	5559,769	17981,38
15	5513,817	18131,23	5529,466	18079,92	5546,439	18024,59	5564,375	17966,50
16	5515,387	18126,07	5532,056	18071,52	5550,116	18012,65	5569,119	17951,19
17	5516,999	18120,77	5534,790	18062,53	5553,964	18000,17	5574,047	17935,32
18	5518,937	18114,41	5537,755	18053,86	5557,970	17987,20	5579,161	17918,88
19	5520,964	18107,76	5540,924	18042,53	5562,233	17973,41	5584,511	17901,71
20	5523,364	18099,89	5544,272	18031,63	5566,661	17959,12	5590,008	17884,11
21	5525,848	18091,76	5547,790	18020,20	5571,319	17944,10	5595,769	17865,70
22	5528,590	18082,78	5551,579	18007,91	5576,137	17928,60	5601,675	17846,86
23	5531,443	18073,46	5555,506	17995,18	5581,179	17912,40	5607,704	17827,67
24	5534,447	18063,65	5559,624	17981,85	5586,378	17895,73	5614,298	17806,73
25	5537,662	18053,16	5563,966	17967,82	5591,894	17878,08	5620,810	17786,11
26	5541,136	18041,84	5568,519	17953,12	5597,542	17860,04	5627,626	17764,56
27	5544,845	18029,77	5573,357	17937,54	5603,409	17841,34	5634,619	17742,52
28	5548,620	18017,51	5578,241	17921,83	5609,493	17821,99	5641,876	17719,70
29			5583,380	17905,34	5615,748	17802,14	5649,364	17696,21
30			5588,749	17888,14	5622,306	17781,37	5656,898	17672,64
31			5594,365	17870,18	5629,030	17760,13	5664,823	17647,92
32			5600,219	17851,50	5635,951	17738,32	5672,892	17622,81
33			5606,177	17832,53	5643,148	17715,70	5681,290	17596,77
34			5612,366	17812,86	5650,478	17692,72	5689,833	17570,34
35			5618,839	17792,34	5658,058	17669,02	5698,653	17543,15
36			5625,483	17771,43	5665,923	17644,49	5707,697	17515,35
37			5632,391	17749,53	5674,038	17619,26	5717,013	17486,81
38			5639,457	17727,29	5682,239	17593,83	5726,421	17458,08
39			5646,820	17704,18	5690,821	17567,29	5736,256	17428,15
40			5654,400	17680,45	5699,575	17540,31	5746,250	17397,84
41			5662,149	17656,25	5708,546	17512,75	5756,461	17366,98
42			5669,954	17631,95	5717,849	17484,25	5766,968	17335,34
43			5678,471	17605,50	5727,303	17455,39	5777,679	17303,20
44			5686,981	17579,15	5737,033	17425,79	5688,719	17270,20
45			5695,702	17552,24	5747,000	17395,57	5699,924	17236,84
46			5704,627	17524,78	5757,211	17364,72	5811,393	17202,82
47			5713,893	17496,36	5767,659	17333,26	5823,144	17168,10
48			5723,386	17467,34	5778,370	17301,13	5835,238	17132,52
49			5733,057	17437,88	5789,404	17268,16	5847,509	17096,57
50			5743,031	17407,59	5800,589	17234,86	5860,030	17060,04
51			5753,215	17376,78	5812,097	17200,73	5872,875	17022,73
52			5763,683	17345,22	5823,842	17166,05	5886,048	16984,63
53			5774,414	17312,98	5835,870	17130,67	5899,538	16945,80
54			5785,454	17279,95	5848,181	17094,61	5913,205	16906,63
55			5796,685	17246,47	5860,781	17057,86	5927,208	16866,69
56			5808,187	17212,30	5873,626	17020,55	5941,614	16825,81
57			5819,964	17177,48	5886,812	16982,43	5956,212	16784,56
58			5832,045	17141,90	5900,348	16943,47	5971,114	16742,67

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
59			5844,362	17105,78	5914,021	16904,30	5986,372	16699,99
60			5856,989	17068,90	5928,110	16864,12	6002,229	16655,87
61			5869,892	17031,38	5942,477	16823,35	6017,769	16612,87
62			5883,191	16992,88	5957,135	16781,97	6033,982	16568,22
63			5896,733	16953,86	5971,812	16740,71	6050,564	16522,82
64			5910,519	16914,31	5987,459	16696,96	6067,410	16476,95
65			5924,693	16873,84	6003,085	16653,50	6084,646	16430,27
66			5939,136	16832,82	6019,028	16609,39	6102,165	16383,05
67			5953,893	16791,09	6035,326	16564,54		
68			5968,960	16748,69	6051,987	16518,94		
69			5984,395	16705,51	6068,926	16472,83		
70			6000,134	16661,69	6086,261	16426,01		
71			6016,175	16617,26	6103,952	16378,30		
72			6032,612	16571,99	6120,654	16333,70		
73			6049,457	16525,85				
74			6066,146	16480,38				
75			6083,051	16434,58				
76			6100,346	16387,99				

Tabelle 2b. Bande (0, 3).

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	5550,721+	18010,69+	5551,785+	18007,24+	5553,906+	18000,36+		
2	5549,639+	18014,20+	5551,763	18007,31	5554,947+	17996,99+		
3	5548,769+	18017,02+	5551,942+	18006,73+	5556,191+	17992,96+		
4	5548,100+	18019,20+	5552,333+	18005,46+	5557,648+	17988,24+		
5	5547,641+	18020,69+	5552,935	18003,51	5559,305	17982,88		
6	5547,364	18021,59	5553,714	18000,98	5561,179+	17976,82+		
7	5547,316	18021,75	5554,768	17997,57	5563,262+	17970,09+		
8	5547,479	18021,21	5555,954	17993,73	5565,548	17962,71	5576,137	17928,60
9	5547,894+	18019,86+	5557,364	17989,16	5568,058	17954,61	5579,857	17916,64
10	5548,479+	18017,97+	5558,965	17984,02	5570,820	17945,71	5583,495	17904,97
11	5549,268+	18015,40+	5560,883	17977,78	5573,725	17936,35	5587,589	17891,85
12	5550,275+	18012,14+	5562,961	17970,97	5576,847	17926,31	5591,671	17878,79
13	5551,636+	18007,72+	5565,258	17963,64	5580,232	17915,44	5596,285+	17864,05+
14	5552,900+	18003,62+	5567,749	17955,61	5583,788	17904,03	5600,972+	17849,10+
15	5554,524	17998,36	5570,471	17946,83	5587,589	17891,85	5605,973	17833,18
16	5556,356	17992,42	5573,357	17937,54	5591,610	17878,99	5610,883	17817,57
17	5558,399	17985,81	5576,499	17927,43	5595,769	17865,70	5616,302	17800,38
18	5560,645	17978,55	5579,857	17916,64	5600,219	17851,50	5621,851	17782,81
19	5563,163	17970,41	5583,380	17905,34	5604,905	17836,58	5627,626	17764,56
20	5565,831	17961,79	5587,148	17893,27	5609,789	17821,05	5633,559	17745,85
21	5568,697	17952,55	5591,122	17880,55	5614,805	17805,13	5639,807	17726,20
22	5571,825	17942,48	5595,341	17867,06	5620,230	17787,94	5646,319	17705,75
23	5575,112	17931,89	5599,751	17852,99	5625,734	17770,54	5652,987	17684,87
24	5578,624	17920,44	5604,417	17838,13	5631,508	17752,32	5659,967	17663,06

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
25	5582,388	17908,52	5609,196	17822,93	5637,500	17733,45	5667,050	17640,98
26	5586,378	17895,73	5614,298	17806,73	5643,675	17714,05	5674,400	17618,13
27	5590,516	17882,48	5619,584	17789,98	5650,109	17693,88	5682,048	17594,42
28	5594,932	17868,37	5625,101	17772,54	5656,799	17672,95	5689,833	17570,34
29	5599,566	17853,58	5630,809	17754,52	5663,644	17651,59		
30	5604,417	17838,13	5636,807	17735,63	5670,771	17629,41		
31	5609,493	17821,99	5642,990	17716,20	5678,142	17606,52		
32	5614,805	17805,13	5649,364	17696,21	5685,717	17583,06		
33	5620,230	17787,94	5656,028	17675,36	5693,568	17558,82		
34	5625,984	17769,74	5662,887	17653,95	5701,597	17534,09		
35	5631,910	17751,05	5669,954	17631,95	5709,903	17508,59		
36	5638,066	17731,68	5677,345	17608,99	5718,488	17482,30		
37	5644,493	17711,48	5684,900	17585,59	5727,303	17455,39		
38	5651,117	17690,72	5692,712	17561,46	5736,256	17428,15		
39	5658,058	17669,02	5700,734	17536,75	5745,519	17400,05		
40	5665,107	17647,03	5709,034	17511,25	5755,039	17371,27		
41	5672,405	17624,33	5717,586	17485,06	5764,874	17341,64		
42	5680,012	17600,72	5726,431	17458,05	5774,881	17311,58		
43	5686,981	17576,55	5735,414	17430,71	5785,164	17280,81		
44	5695,887	17551,67	5744,663	17402,65	5795,698	17249,40		
45	5704,160	17526,21	5754,183	17373,86	5806,468	17217,41		
46	5712,767	17499,81	5763,968	17344,36	5817,535	17184,65		
47	5721,575	17472,87	5773,920	17314,47	5828,898	17151,16		
48	5730,555	17445,49	5784,263	17283,51	5840,472	17117,17		
49	5739,884	17417,14	5794,829	17251,99	5852,328	17082,49		
50	5749,436	17388,20	5805,606	17219,57	5864,475	17047,11		
51	5759,226	17358,64	5816,659	17187,24	5876,871	17011,15		
52	5769,305	17328,32	5828,016	17153,75	5889,656	16974,23		
53	5779,628	17297,37	5839,642	17119,60	5902,711	16936,69		
54	5790,240	17265,66	5851,525	17084,84	5915,950	16898,78		
55	5801,030	17233,55	5863,691	17049,39	5929,571	16859,96		
56	5812,097	17200,73	5876,173	17013,17	5943,452	16820,59		
57	5823,539	17166,94	5888,925	16976,33	5957,701	16780,36		
58	5835,238	17132,52	5902,053	16938,57	5972,194	16739,64		
59	5847,226	17097,41	5915,338	16900,53	5987,076	16698,03		
60	5859,465	17061,69	5929,005	16861,57				
61	5871,993	17025,29	5942,957	16821,99				
62	5884,824	16988,16	5957,240	16781,66				
63	5898,116	16949,88	5971,812	16740,71				
64	5911,401	16911,79	5986,727	16699,00				
65	5925,187	16872,44	6001,912	16656,76				
66	5939,136	16832,82	6017,512	16613,57				
67	5953,571	16792,00	6033,409	16569,80				
68	5968,327	16750,49	6049,668	16525,27				
69	5983,361	16708,40	6066,146	16480,38				
70	5998,691	16665,70	6082,886	16435,00				
71	6014,370	16622,25	6099,997	16388,92				
72	6030,385	16578,10						
73	6046,776	16533,07						
74	6083,502	16487,56						
75	6080,559	16441,32						
76	6098,026	16394,22						
77	6115,822	16346,52						

Tabelle 3a. Bande (0, 2).

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	5010,625	19952,04	5011,494+	19948,58+	5013,251+	19941,59+	5015,869	19931,18
2	5009,751+	19955,52+	5011,481+	19948,63+	5014,114+	19938,16+	5017,598+	19924,31+
3	5009,031	19958,39	5011,605	19948,14	5015,139+	19934,08+	5019,501	19916,76
4	5008,481	19960,58	5011,939+	19946,81+	5016,328	19929,36	5021,556+	19908,61+
5	5008,092+	19962,13+	5012,409+	19944,94+	5017,679+	19923,99+	5023,781	19899,79
6	5007,878	19962,98	5013,034	19942,45	5019,231	19917,83	5026,160	19890,37
7	5007,791+	19963,33+	5013,831	19939,28	5020,917	19911,14	5028,708	19880,30
8	5007,878	19962,98	5014,825	19935,33	5022,735	19903,94	5031,441	19869,50
9	5008,125+	19962,00+	5015,886	19931,11	5024,737	19896,01	5034,338	19858,06
10	5008,537	19960,36	5017,164	19926,04	5026,864	19887,59	5037,374	19846,10
11	5009,112	19958,07	5018.593	19920,36	5029,175	19878,45	5040,571	19833,51
12	5009,867	19955,06	5020,186	19914,04	5031,671	19868,59	5043,941	19820,26
13	5010,684	19951,80	5021,951	19907,04	5034,338	19858,06	5047,443	19806,51
14	5011,790+	19947,40+	5023,828	19899,61	5037,137	19847,03	5051,206	19791,75
15	5013,009	19942,55	5025,942	19891,23	5040,120	19835,28	5055,091	19776,54
16	5014,387+	19937,07+	5028,220	19882,22	5043,350	19822,58	5059,130	19760,75
17	5015,886	19931,11	5030,670	19872,54	5046,600	19809,81	5063,374	19744,19
18	5017,624	19924,21	5033,265	19862,30	5050,097	19796,10	5067,735	19727,20
19	5019,521	19916,68	5036,024	19851,42	5053,780	19781,67	5072,334	19709,31
20	5021,518	19908,76	5038,968	19839,82	5057,622	19746,64	5077,105	19690,79
21	5023,828	19899,61	5042,043	19827,72	5061,634	19750,98	5082,086	19671,49
22	5026,126	19890,51	5045,329	19814,80	5065,844	19734,56	5087,133	19651,97
23	5028,708	19880,30	5048,793	19801,21	5070,187	19717,66	5092,444	19631,48
24	5031,441	19869,50	5052,410	19787,03	5074,733	19699,99	5097,958	19610,24
25			5056,218	19772,13	5079,464	19681,64	5103,566	19588,70
26			5060,171	19756,69	5084,379	19662,62	5109,408	19566,30
27			5064,329	19740,46	5089,419	19643,15	5115,448	19543,20
28			5068,704	19723,43	5094,859	19622,17	5121,692	19519,37
29			5073,164	19706,09	5100,166	19601,76	5127,981	19495,44
30			5077,856	19687,88	5105,819	19580,06	5134,640	19470,15
31			5082,745	19668,94	5111,634	19557,78	5141,450	19444,36
32			5087,825	19649,30	5117,654	19534,78	5148,399	19418,12
33			5093,175	19628,66	5123,819	19511,27	5155,617	19390,93
34			5098,519	19608,09	5130,240	19486,85	5162,961	19363,35
35			5104,126	19586,55	5136,813	19461,92	5170,518	19335,05
36			5109,935	19564,29	5143,584	19436,29	5178,303	19305,99
37			5115,942	19541,31	5150,546	19410,02	5186,305	19276,20
38			5122,126	19517,72	5147,738	19382,96	5194,523	19245,70
39			5128,436	19493,71	5165,075	19355,42	5203,001	19214,34
40			5135,062	19468,55	5172,687	19326,95	5211,583	19182,70
41			5141,872	19442,77	5180,518	19297,73	5220,376	19150,39
42			5148,873	19416,33	5188,447	19268,25	5229,380	19117,42
43			5156,025	19389,40	5196,756	19237,43	5238,629	19083,67
44			5163,382	19361,77	5205,154	19206,39	5248,083	19049,29
45			5171,025	19333,16	5213,783	19174,60	5257,787	19014,13
46			5178,817	19304,07	5222,629	19142,13	5267,663	18978,48
47			5186,839	19274,21	5231,679	19109,01	5277,776	18942,12
48			5195,208	19243,16	5240,915	19075,34	5288,159	18904,93
49			5203,620	19212,06	5250,402	19040,87	5298,746	18847,15
50			5212,281	19180,13	5260,119	19005,70	5309,564	18828,71
51			5221,114	19147,68	5270,041	18962,92	5320,632	18789,55

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
52			5230,243	19114,26	5280,253	18933,23	5331,923	18749,76
53			5239,552	19080,31	5290,649	18896,03	5343,477	18709,22
54			5249,098	19045,61	5301,295	18858,08	5355,275	18668,00
55			5258,857	19010,15	5312,199	18819,38	5367,383	18625,88
56			5268,914	18973,98	5323,359	18780,02	5379,595	18583,60
57			5279,100	18937,37	5334,723	18739,92	5392,190	18540,20
58			5289,615	18899,72	5346,283	18699,40	5404,976	18496,34
59			5300,347	18861,45	5358,187	18657,85	5418,071	18451,64
60			5311,309	18822,53	5370,406	18615,40		
61			5322,562	18782,74				
62			5333,978	18742,54				
63			5345,598	18701,89				

Tabelle 3b. Bande (0, 2).

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	5042,473+	19826,03+	5043,361+	19822,54+	5045,129+	19815,59+		
2	5041,585+	19829,52+	5043,350+	19822,58+	5046,005	19812,15		
3	5040,626+	19832,28+	5043,531	19821,87	5047,073	19807,96		
4	5040,363+	19834,33+	5043,887+	19820,47+	5048,311+	19803,10+		
5	5040,019+	19835,68+	5044,407	19818,43	5049,742+	19797,49+		
6	5039,857	19836,32	5045,147+	19815,52+	5051,344	19791,21		
7	5039,872	19836,26	5046,021	19812,09	5053,136+	19784,19+		
8	5040,068+	19835,49+	5047,126	19807,75	5055,106	19776,48		
9	5040,449+	19833,99+	5048.378	19802,84	5057,216+	19768,06+	5067,083	19729,74
10	5041,008+	19831,79+	5049,841	19797,10	5059,592	19758,95	5070,307	19717,19
11	5041,745	19828,89	5051,454	19790,78	5062,168	19748,89	5073,705	19703,99
12	5042,663+	19825,28+	5053,247	19783,76	5064,797	19738,64	5077,329	19689,92
13	5043,742	19821,04	5055,265+	19775,86+	5067,735	19727,20	5081,164	19675,06
14	5045,072	19815,82	5057,444+	19767,34+	5070,819	19715,20	5085,152	19659,63
15	5046,529	19810,13	5059,803	19758,12	5074,107	19702,42	5089,320	19643,53
16	5048,161	19803,69	5062,359	19748,15	5077,540	19689,10	5093,564	19627,16
17	5049,997	19796,49	5065,054	19737,64	5081,164	19675,06	5028,244	19609,15
18	5052,014	19788,59	5067,953	19726,35	5084,992	19660,25	5102,966	19591,01
19	5054,176	19780,12	5071,089	19714,15	5089,017	19644,70	5107,882	19572,15
20	5056,594	19770,66	5074,364	19701,43	5093,175	19628,66	5113,075	19552,27
21	5059,130	19760,75	5077,856	19687,88	5097,609	19611,59	5118,442	19531,77
22	5061,871	19750,05	5081,467	19673,89	5102,202	19593,94	5123,819	19511,27
23	5064,797	19738,64	5085,347	19658,88	5106,958	19575,69	5129,640	19489,13
24	5067,953	19726,35	5089,419	19643,15	5111,944	19556,60	5135,543	19466,73
25	5071,287	19713,38	5093,564	19627,16	5117,081	19536,96		
26	5074,733	19699,99	5097,958	19610,24	5122,416	19516,61		
27	5078,363	19685,91	5102,551	19592,60	5127,981	19495,44		
28	5082,338	19670,51	5107,360	19574,15	5133,698	19473,72		
29	5086,276	19655,28	5112,326	19555,14	5139,593	19451,39		
30	5090,507	19638,95	5117,549	19535,18	5145,751	19428,11		
31	5094,941	19621,86	5122,838	19515,01	5152,093	19404,19		
32	5099,593	19603,96	5128,436	19493,71	5158,627	19379,62		

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
33	5104,369	19585,62	5134,159	19472,01	5165,351	19354,39		
34	5109,408	19566,30	5140,113	19449,42	5172,324	19328,30		
35	5114,598	19546,45	5146,271	19426,15	5179,483	19301,59		
36	5120,012	19525,78	5152,627	19402,19	5186,839	19274,21		
37	5125,571	19504,60	5159,187	19377,51	5195,523	19245,70		
38	5131,400	19482,45	5165,931	19352,22	5202,342	19216,78		
39	5137,393	19459,72	5172,944	19325,99	5210,233	19187,67		
40	5143,584	19436,29	5180,122	19299,21	5218,500	19157,28		
41	5149,960	19412,23	5187,511	19271,72	5226,891	19126,52		
42	5156,527	19387,51	5195,208	19243,16	5235,421	19095,36		
43	5163,382	19361,77	5203,001	19214,34	5244,341	19062,88		
44	5170,518	19335,05	5211,036	19184,71	5253,426	19029,92		
45	5177,604	19308,59	5219,290	19154,37	5262,735	18996,25		
46	5185,066	19280,80	5227,747	19123,40	5272,274	18961,88		
47	5192,811	19252,05	5236,383	19091,85	5282,045	18926,81		
48	5200,715	19222,79	5245,310	19059,36	5292,013	18891,16		
49	5208,790	19192,99	5254,421	19026,31	5302,211	18854,82		
50	5217,076	19162,50	5263,789	18992,45	5312,765	18817,37		
51	5225,600	19131,25	5273,408	18957,81	5323,359	18780,02		
52	5234,354	19099,25	5283,211	18922,63	5334,367	18741,17		
53	5243,327	19066,57	5293,258	18886,71	5345,598	18701,89		
54	5252,563	19033,04	5303,535	18850,12	5357,014	18661,94		
55	5261,984	18998,97	5314,083	18812,71	5368,700	18621,32		
56	5271,675	18964,06	5324,875	18774,58	5380,630	18580,03		
57	5281,577	18928,48	5335,881	18735,85	5392,856	18537,91		
58	5291,729	18892,17	5347,159	18696,33	5405,299	18495,23		
59			5358,681	18656,23	5418,071	18451,64		
60			5370,406	18615,40	5431,382	18406,42		
61			5382,481	18573,64	5445,023	18360,30		
62			5394,819	18531,15	5458,939	18313,50		
63			5407,374	18488,14	5473,161	18265,92		
64			5420,205	18444,37	5487,601	18217,85		
65			5433,332	18399,81	5502,324	18169,10		
66			5446,781	18354,38				
67			5460,423	18308,52				
68			5474,394	18261,80				
69			5488,617	18214,48				
70			5503,169	18166,31				

Tabelle 4a. Bande (0, 1).

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	4587,899+	21790,38+	4588,629+	21786,92+	4590,116+	21779,86+	4592,334+	21769,34+
2	4587,160+	21793,89+	4588,626+	21786,93+	4590,856+	21776,35+	4593,807+	21762,36+
3	4586,565+	21796,72+	4588,765+	21786,27+	4591,739+	21772,16+	4595,425+	21754,70+
4	4586,115	21798,86	4589,046+	21784,94+	4592,765+	21767,30+	4597,187+	21746,36+

m	R_1 (m)		Q_1 (m)		P_1 (m)		P_1' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
5	4585,804+	21 800,34+	4589,470+	21 782,92+	4593,936+	21 761,75+	4599,093+	21 737,35+
6	4585,637	21 801,13	4590,042+	21 780,21+	4595,250+	21 755,53+	4601,142+	21 727,67+
7	4585,612	21 801,25	4590,750	21 776,85+	4596,705+	21 748,64+	4603,339+	21 717,30+
8	4585,726	21 800,71	4591,600	21 772,82	4598,303+	21 741,08+	4605,680+	21 706,26+
9	4585,981	21 799,49	4592,640	21 767,89	4600,075	21 732,71	4608,170+	21 694,53+
10	4586,430	21 797,36	4593,739	21 762,68	4601,946	21 723,87	4610,806	21 682,13+
11	4586,910	21 795,08	4595,017	21 756,63	4603,968	21 714,33	4613,604	21 668,98
12	4587,601	21 791,80	4596,440	21 749,90	4606,161	21 703,99	4616,550	21 655,15
13	4588,418	21 787,92	4598,014	21 742,45	4608,473	21 693,10	4619,590	21 640,90
14	4589,507	21 782,75	4599,687	21 734,54	4610,936	21 681,52	4622,805	21 625,85
15	4590,532	21 777,89	4601,538	21 725,80	4613,544	21 669,26	4626,210	21 609,93
16	4591,803	21 771,86	4603,592	21 716,11	4616,284	21 656,40	4629,720	21 593,55
17	4593,186	21 765,30	4605,720	21 706,07	4619,235	21 642,56	4633,389	21 576,45
18	4594,701	21 758,13	4608,045	21 695,12	4622,278	21 628,31	4637,156	21 558,92
19	4596,440	21 749,90	4610,469	21 683,71	4625,511	21 613,20	4641,206	21 540,11
20	4598,268	21 741,25	4613,096	21 671,36	4628,857	21 597,57	4645,382	21 520,75
21	4600,326	21 731,52	4615,830	21 658,53	4632,414	21 580,99	4649,643	21 501,03
22	4602,440	21 721,54	4618,728	21 644,94	4636,089	21 563,88	4654,122	21 480,34
23	4604,831	21 710,25	4621,790	21 630,60	4639,876	21 546,29	4658,680	21 459,32
24	4607,193	21 699,13	4624,998	21 615,59	4643,880	21 527,71	4663,481	21 437,23
25	4609,856	21 686,60	4628,350	21 599,94	4648,069	21 508,31	4668,394	21 414,67
26	4612,661	21 673,41	4631,894	21 583,41	4652,364	21 488,45	4673,479	21 391,37
27	4615,481	21 660,17	4635,542	21 566,43	4656,776	21 468,09	4678,767	21 367,18
28	4618,545	21 645,79	4639,389	21 548,54	4661,413	21 446,74	4684,252	21 342,17
29			4643,373	21 530,06	4666,201	21 424,73	4689,821	21 316,83
30			4647,490	21 510,99	4671,128	21 402,13	4695,424	21 291,39
31			4651,837	21 490,89	4676,193	21 378,95	4701,378	21 264,43
32			4656,269	21 470,43	4681,475	21 354,83	4707,490	21 236,82
33			4660,945	21 448,89	4686,915	21 330,04	4713,758	21 208,58
34			4665,740	21 426,85	4692,513	21 304,60	4720,143	21 179,89
35			4670,673	21 404,22	4698,256	21 278,56	4726,755	21 150,26
36			4675,797	21 380,76	4704,237	21 251,51	4733,579	21 119,77
37			4681,093	21 356,57	4710,382	21 223,78	4740,585	21 088,56
38			4686,559	21 331,66	4716,672	21 195,48	4747,611	21 057,35
39			4692,197	21 306,04	4723,100	21 166,63	4755,003	21 024,62
40			4697,986	21 279,78	4729,712	21 137,04	4762,487	20 991,58
41			4703,954	21 252,78	4736,516	21 106,68	4770,038	20 958,35
42			4710,079	21 225,15	4743,539	21 075,43	4777,957	20 923,61
43			4716,487	21 196,31	4750,714	21 043,60	4786,051	20 888,23
44			4723,067	21 166,78	4758,093	21 010,97	4794,222	20 852,63
45					4765,610	20 977,83		
46					4773,345	20 943,83		
47					4781,304	20 908,97		
48					4789,401	20 873,62		
49					4797,702	20 837,51		
50					4806,162	20 800,83		
51					4814,845	20 763,32		
52					4823,805	20 724,75		
53					4832,904	20 685,73		
54					4842,233	20 645,88		
55					4851,753	20 605,87		
56					4861,481	20 564,13		

Tabelle 4b. Bande (0, 1).

m	R_2 (m)		Q_2 (m)		P_2 (m)		P_2' (m)	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
1	4614,622+	21664,20+	4615,367+	21660,71+	4616,857+	21653,71+		
2	4613,876+	21667,70+	4615,369+	21660,69+	4617,608+	21650,19+		
3	4613,293+	21670,44+	4615,533+	21659,92+	4618,521+	21645,91+		
4	4612,867+	21672,44+	4615,855+	21658,41+	4619,592+	21640,89+		
5	4612,597+	21673,70+	4616,333+	21656,17+	4620,822+	21635,13+		
6	4612,490+	21674,21+	4616,972+	21653,17+	4622,209+	21628,64+	4649,729+	21500,63+
7	4612,546+	21673,95+	4617,774+	21649,41+	4623,759+	21621,39+	4652,057+	21489,87+
8	4612,754+	21672,97+	4618,728	21644,94	4625,470+	21613,39+	4654,513+	21478,53+
9	4613,142+	21671,15+	4619,854	21639,66	4627,329	21604,71	4657,176	21466,25
10	4613,648	21668,77	4621,125	21633,71	4629,351	21595,27	4660,028	21453,11
11	4614,328	21665,58	4622,567	21626,96	4631,551	21585,01	4663,024	21439,28
12	4615,182	21661,57	4624,155	21619,54	4633,929	21573,64	4666,256	21424,48
13	4616,160	21656,98	4625,926	21611,26	4636,517	21561,90	4669,483	21409,67
14	4617,358	21651,36	4627,850	21602,27	4639,138	21549,71	4672,937	21393,85
15	4618,728	21644,94	4629,951	21592,47	4641,984	21536,50	4676,696	21376,65
16	4620,150	21638,28	4632,177	21582,09	4645,000	21522,52	4680,477	21359,38
17	4621,790	21630,60	4634,568	21570,96	4648,168	21507,85	4684,454	21341,25
18	4623,603	21622,12	4637,156	21558,92	4651,521	21492,35	4688,633	21322,25
19	4625,601	21612,78	4639,876	21546,29	4655,031	21476,14	4692,918	21302,76
20	4627,716	21602,90	4642,754	21532,93	4658,680	21459,32	4697,470	21282,12
21	4629,951	21592,47	4645,791	21518,86	4662,520	21441,65	4702,086	21261,23
22	4632,414	21580,99	4649,005	21503,98	4666,511	21423,31	4706,867	21239,63
23	4635,094	21568,51	4652,364	21488,45	4670,673	21404,22		
24	4637,821	21555,83	4655,927	21472,01	4674,961	21384,58		
25	4640,693	21542,50	4659,635	21454,92	4679,492	21363,88		
26	4643,880	21527,71	4663,481	21437,23	4684,149	21342,64		
27	4647,114	21512,73	4667,538	21418,59	4688,957	21320,75		
28	4650,585	21496,67	4671,729	21399,38	4693,995	21297,88		
29	4654,122	21480,34	4676,193	21378,95	4699,179	21274,38		
30	4657,889	21462,96	4680,665	21358,52	4704,540	21250,14		
31	4661,815	21444,89	4685,380	21337,03	4710,079	21225,15		
32	4665,938	21425,94	4690,261	21314,83	4715,796	21199,41		
33	4670,140	21406,66	4695,293	21291,99	4721,671	21173,04		
34	4674,586	21386,30	4700,535	21268,24	4727,710	21145,99		
35	4679,150	21365,44	4705,956	21243,74	4733,974	21118,01		
36	4683,971	21343,45	4711,528	21218,62	4740,397	21089,39		
37	4688,884	21321,09	4717,310	21192,61	4796,959	21060,25		
38	4693,995	21297,88	4723,067	21166,78	4753,738	21030,22		
39	4699,277	21273,94	4729,357	21138,63	4760,689	20999,51		
40	4704,882	21248,59	4735,640	21110,58	4767,870	20967,88		
41	4710,382	21223,78	4742,123	21081,72	4775,236	20935,54		
42	4716,283	21197,23	4748,777	21052,19	4782,793	20902,45		
43	4722,241	21170,48	4755,602	21021,97	4790,494	20868,85		
44	4728,413	21142,85	4762,672	20990,77	4798,414	20834,41		
45	4734,835	21114,17	4769,879	20959,05	4806,504	20799,35		
46	4741,361	21085,11	4777,272	20926,61	4814,804	20763,49		
47	4748,086	21055,24	4784,875	20893,36	4823,344	20726,73		
48	4755,084	21024,26	4792,688	20859,30	4832,063	20689,33		
49	4762,215	20992,78	4800,706	20824,47	4840,961	20651,30		
50	4769,533	20960,57	4808,909	20788,95	4850,119	20612,31		
51	4776,981	20927,89	4817,223	20753,07	4859,429	20572,82		

m	$R_2(m)$		$Q_2(m)$		$P_2(m)$		$P_2'(m)$	
	λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
52	4784,663	20894,29	4825,874	20715,86	4868,986	20532,44		
53	4792,613	20859,63	4834,673	20678,16	4878,735	20491,41		
54	4800,789	20824,11	4843,689	20639,67	4888,626	20449,95		
55	4809,000	20788,55	4852,900	20600,50	4898,824	20407,38		
56	4817,496	20751,89	4862,334	20560,53	4909,232	20364,11		
57	4826,268	20714,17	4872,002	20519,73	4919,857	20320,14		
58			4881,851	20478,33	4930,732	20275,32		
59			4891,869	20436,39				
60			4902,191	20393,96				

Statt gleich eine bestimmte Serienformel für den vorliegenden Bandentypus aufzustellen, sollen die beiden Rotationsterme vorläufig einfach mit

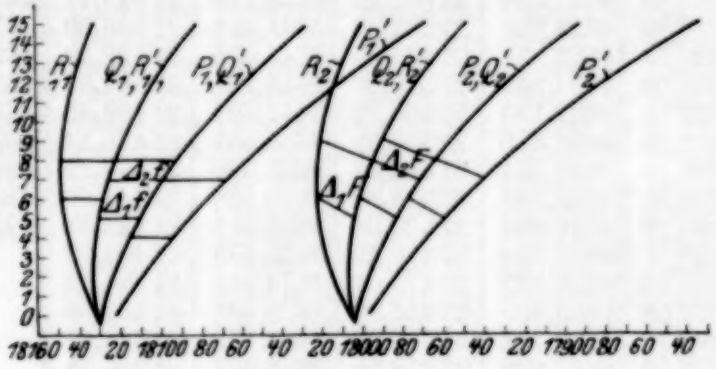


Fig. 3. Diagramm der Bande (0, 3).

$F(m)$ und $f(m)$ bezeichnet und daraus Kombinationsbeziehungen (21) abgeleitet werden. Es gilt dann ganz allgemein:

$$\left.\begin{aligned} R_i(m) &= \nu_0 + F_i(m) - f_i(m-1), \\ Q_i(m) &= \nu_0 + F_i(m) - f_i(m), \\ P_i(m) &= \nu_0 + F_i(m) - f_i(m+1), \\ P_i'(m) &= \nu_0 + F_i(m) - f_i(m+2), \end{aligned}\right\} \quad (i = 1, 2),$$

wobei der bei dem P_i'-Zweig scheinbar vorliegende Verstoß gegen das Auswahlprinzip weiter unten seine Erklärung finden wird. Aus diesem Termansatz läßt sich leicht die Gleichheit der Differenzen

$$\begin{aligned} R_i(m) - Q_i(m) &= Q_i(m-1) - P_i(m-1) \\ &= P_i(m-2) - P_i'(m-2) = \Delta_1 f_i \quad (i = 1, 2) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} R_i(m) - Q_i(m-1) &= Q_i(m) - P_i(m-1) \\ &= P_i(m) - P_i'(m-1) = \Delta_1 F_i \quad (i = 1, 2) \end{aligned}$$

ableiten, von denen die ersten nur die Differenz zweier Rotationszustände des Endterms, die zweiten die entsprechenden des Anfangterms enthalten. Eine Zusammenstellung dieser Differenzen geben die Tabellen 5 bis 8.

Weiter wurden die Differenzen

$$R_i(m) - P_i(m) = Q_i(m-1) - P_i'(m-1) = \Delta_2 f_i \quad (i = 1, 2)$$

und

$$R_i(m+1) - P_i(m-1) = Q_i(m+1) - P_i'(m-1) = \Delta_2 F_i \; (i = 1, 2)$$

gebildet, deren Gleichheit sich gleichfalls aus dem Termansatz ergibt. Ihre Werte sind in den Tabellen 9 und 10 gegeben, und zwar wegen Raumersparnis nur die der Banden (0, 3) und (0, 2).

Durch Vergleichen der Werte dieser Differenzen lassen sich bereits wichtige Schlüsse ziehen. Zunächst besteht, wie es der Termansatz fordert, Gleichheit zwischen den Differenzen $\Delta_1 F$ und $\Delta_1 f$ jeder Komponente einer Doppelbande, wobei aber schon hier darauf hingewiesen werden möge, daß zwischen den Differenzen der Spalten a und c in beiden Komponenten eine bessere Übereinstimmung besteht als zwischen a und b oder b und c. Die Differenzen der Spalte b lassen eine systematische Abweichung erkennen. Ein Vergleich der $\Delta_1 F_i$ und $\Delta_1 f_i$ in den beiden Komponenten zeigt, daß

$$\Delta_1 F_1(m) \neq \Delta_1 F_2(m), \quad \Delta_1 f_1(m) = \Delta_1 f_2(m)$$

ist. Hieraus ersieht man sofort, daß den beiden Komponenten verschiedene Anfangsterme, aber gleiche Endterme zuzuschreiben sind. Die $\Delta_2 F$ und $\Delta_2 f$ zeigen innerhalb einer Komponente vollkommene Übereinstimmung, dagegen zeigt ein Vergleich zwischen den beiden Komponenten, daß

$$\Delta_2 F_1(m) \neq \Delta_2 F_2(m), \quad \text{aber } \Delta_2 f_1(m) = \Delta_2 f_2(m)$$

ist, also wieder, daß wir es mit verschiedenen Anfangstermen, aber mit gleichen Endtermen zu tun haben.

Ebenso wie innerhalb einer Doppelbande bestehen Beziehungen zwischen den $\Delta\nu$ verschiedener Bandensysteme. Ein Vergleich der $\Delta_1 F$ und $\Delta_2 F$ in den untersuchten Banden zeigt Übereinstimmung, die $\Delta_1 f$ und $\Delta_2 f$ dagegen zeigen systematische Abweichungen voneinander. Diese Tatsache entspricht der Einordnung in das Kantenschema, denn sämtliche Systeme haben den gleichen Anfangszustand.

Tabelle 5.

m	a				b				c			
	$\Delta_1 F_1(m) = R_1(m) - Q_1(m-1)$				$\Delta_1 F_1(m) = Q_1(m) - P_1(m-1)$				$\Delta_1 F_1(m) = P_1(m) - P_1'(m-1)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
1												
2	6,94	6,98	6,94	6,97	7,03	7,06	7,04	7,07	7,05	6,96	6,98	7,01
3	9,67	9,73	9,76	9,79	9,87	9,87	9,98	9,92	9,76	9,78	9,77	9,80
4	12,57	12,58	12,44	12,59	12,69	12,73	12,73	12,78	12,57	12,61	12,60	12,60
5	15,42	15,37	15,32	15,40	15,56	15,58	15,58	15,62	15,37	15,42	15,38	15,39
6	18,24	18,19	18,04	18,21	18,29	18,43	18,46	18,46	18,16	18,26	18,04	18,18
7	20,80	20,99	20,88	21,04	21,21	21,27	21,45	21,32	20,99	21,06	20,77	20,97
8	23,93	23,83	23,70	23,86	24,09	24,14	24,19	24,18	23,80	23,87	23,64	23,78
9	26,51	26,63	26,67	26,67	27,16	26,98	27,17	26,81	26,56	26,67	26,51	26,45
10	29,21	29,43	29,25	29,47	29,91	29,82	20,03	29,97	29,39	29,47	29,53	29,34
11	32,25	32,29	32,03	32,40	32,67	32,69	32,77	32,76	32,30	32,37	32,35	32,20
12	35,16	35,08	34,70	35,17	35,71	35,58	35,59	35,57	34,84	35,06	34,55	35,01
13	37,79	37,83	37,76	38,02	38,58	38,59	38,45	38,46	37,89	37,90	37,80	37,95
14	40,71	40,37	40,36	40,30	41,28	41,46	41,55	41,44	40,88	40,58	40,52	40,62
15	43,46	43,45	42,94	43,35	43,89	44,16	44,20	44,28	43,32	43,21	43,53	43,41
16	46,64	46,15	45,84	46,06	46,85	46,93	46,94	46,85	46,33	46,15	46,04	46,47
17	49,26	49,25	48,89	49,19	49,77	49,88	49,96	49,67	49,00	48,98	49,06	49,01
18	51,89	51,88	51,67	52,06	52,60	52,69	52,49	52,56	51,90	51,88	51,91	51,86
19	54,99	54,90	54,38	54,78	55,40	55,33	55,32	55,40	54,58	54,53	54,47	54,28
20	57,77	57,36	57,34	57,54	58,23	58,22	58,15	58,16	57,34	57,41	57,23	57,46
21	59,99	60,13	59,79	60,16	61,08	61,08	61,08	60,96	60,12	59,99	60,19	60,24
22		62,58	62,79	63,01	63,89	63,81	63,82	63,95	63,01	62,90	63,07	62,85
23		65,55	65,50	65,31	66,54	66,58	66,65	66,72	65,63	65,54	65,69	65,95
24		68,47	68,29	68,53	69,39	69,45	69,37	69,30	68,74	68,06	68,51	68,39
25		71,31		71,01	72,14	72,09	72,14	72,23	71,42	71,35	71,40	71,08
26		74,02		73,47	74,88	75,04	75,05	75,10	74,07	73,93	73,92	73,78
27		76,65		76,76	77,59	77,50	77,84	77,98	77,13	76,78	76,85	76,72
28		79,97		79,36	80,49	80,49	80,28	80,45	79,60	79,37	78,97	79,56
29					83,35	83,35	83,92	83,32	82,09	82,44	82,39	82,56
30					86,02	86,00	86,12	86,26	84,94	85,16	84,62	85,30
31					88,88	88,81	88,88	88,76	87,76	87,49	87,63	87,56
32					91,48	91,37	91,52	91,48	90,09	90,40	90,42	90,40
33					94,39	94,21	93,88	94,06	93,04	92,89	93,15	93,22
34					97,18	97,16	96,82	96,81	95,95	95,95	95,92	96,02
35					99,49	99,62	99,70	99,62	98,50	98,68	98,57	98,67
36					102,17	102,31	102,37	102,20	101,50	101,34	101,24	101,25
37					104,72	105,04	105,02	105,06	103,97	103,91	104,03	104,01
38					107,69	108,03	107,70	107,88	106,68	107,02	106,76	106,92
39					110,49	110,35	110,75	110,56	109,43	109,21	109,72	109,28
40					112,83	113,16	113,13	113,15	112,10	112,16	112,61	112,42
41					115,73	115,94	115,82	115,74	114,73	114,91	115,03	115,10
42					118,43	119,20	118,60	118,47	117,19	117,27	117,86	117,08
43					121,07	121,25	121,15	120,88	119,97	120,05	120,01	119,99
44					123,76	123,76	124,34		122,72	122,59	122,72	122,74
45					126,26	126,45	126,77		125,28	125,37	125,31	125,20
46					128,96	129,21	129,47		128,00	127,88	128,00	
47					131,67	131,64	132,08		130,89	130,44	130,53	
48					134,02	134,08	134,15		133,29	133,03	133,22	
49					136,72	136,75	136,72		135,86	135,65	135,94	
50					139,38	139,43	139,26		138,53	138,29	138,55	

m	a				b				c			
	$\Delta_1 F_1(m) = R_1(m) - Q_1(m-1)$				$\Delta_1 F_1(m) = Q_1(m) - P_1(m-1)$				$\Delta_1 F_1(m) = P_1(m) - P_1'(m-1)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
51					141,85	141,92	141,98		141,13	140,69	141,21	
52					144,49	144,49	144,34		143,78	143,32	143,68	
53					146,92	146,93	147,08		146,17	146,04	146,27	
54					149,76	149,28	149,58		148,80	148,81	148,86	
55					152,13	151,86	152,07		151,52	151,23	151,38	
56					154,57	154,44	154,60		153,74	153,86	154,14	
57					157,33	156,93	157,35		156,37	156,62	156,32	
58						159,47	159,80		158,33	158,91	159,20	
59						162,31	162,05			161,63	161,51	
60						164,60	164,68			164,13	163,76	
61						167,26	167,34			167,48		
62						169,53				169,10		
63						171,89				172,49		
64						173,60				174,14		
65						176,88				176,55		
66						179,32				179,12		
67						181,70				181,49		
68						184,15						
69						186,57						
70						188,86						
71						191,25						
72						193,69						

Tabelle 6.

m	a				b				c			
	$\Delta_1 F_2(m) = R_2(m) - Q_2(m-1)$				$\Delta_1 F_2(m) = Q_2(m) - P_2(m-1)$				$\Delta_1 F_2(m) = P_2(m) - P_2'(m-1)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
1												
2	6,92	6,96	6,98	6,99	6,92	6,95	6,99	6,98				
3	9,68	9,71	9,70	9,75	9,67	9,74	9,72	9,73				
4	12,44	12,47	12,46	12,52	12,45	12,50	12,51	12,50				
5	15,19	15,23	15,21	15,29	15,22	15,27	15,33	15,28				
6	17,95	18,08	17,89	18,04	18,10	18,10	18,03	18,04				
7	20,74	20,77	20,74	20,78	20,89	20,75	20,88	20,76				20,76
8	23,40	23,64	23,40	23,56	23,56	23,64	23,56	23,55				23,52
9	26,31	26,13	26,24	26,21	26,23	26,45	26,36	26,27		26,01		26,18
10	29,13	28,81	28,95	29,11	29,06	29,41	29,04	29,00	29,15	29,07	29,21	29,02
11	31,68	31,38	31,79	31,87	31,84	32,07	31,83	31,69	31,63	31,38	31,70	31,90
12	34,63	34,36	34,50	34,61	34,39	34,62	34,87	34,53	34,64	34,46	34,65	34,66
13	37,38	36,75	37,28	37,44	37,37	37,33	37,22	37,32	37,35	36,65	37,28	37,42
14	39,94	39,98	39,96	40,10	39,86	40,17	40,14	40,37	39,90	39,98	40,14	40,04
15	43,06	42,75	42,79	42,67	42,85	42,80	42,92	42,76	43,03	42,75	42,79	42,65
16	45,61	45,59	45,57	45,81	45,70	45,69	45,73	45,59	45,63	45,81	45,57	45,87
17	48,53	48,27	47,95	48,51	48,39	48,44	48,54	48,44	48,56	48,13	47,90	48,47
18	51,27	51,12	50,95	51,16	51,06	50,94	51,29	51,07	51,23	51,12	51,10	51,10
19	53,91	53,77	53,77	53,86	53,94	53,84	53,90	53,94	53,94	53,77	53,69	53,89
20	56,54	56,45	56,51	56,61	56,65	56,69	56,73	56,79	56,49	56,49	56,51	56,56

m	a				b				c			
	$\Delta_1 F_2(m) = R_2(m) - Q_2(m-1)$				$\Delta_1 F_2(m) = Q_2(m) - P_2(m-1)$				$\Delta_1 F_2(m) = P_2(m) - P_2'(m-1)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
21	59,36	59,28	59,32	59,54	59,47	59,50	59,22	59,54	59,39	59,28	59,32	59,53
22	62,05	61,93	62,17	62,13	62,32	61,93	62,30	62,33	62,09	61,74	62,17	62,08
23	64,63	64,83	64,75	64,53	65,18	65,05	64,94	65,14	64,67	64,79	64,42	64,59
24	67,20	67,45	67,47	67,38	67,98	67,59	67,46	67,79	67,25	67,45	67,47	
25	70,08	70,39	70,23	70,49	70,62	70,61	70,56	70,34	70,11	70,39	70,23	
26	72,77	72,80	72,83	72,79	73,26	73,28	73,28	73,35		73,07		
27	75,57	75,75	75,67	75,50	75,84	75,93	75,99	75,95		75,75		
28	78,24	78,39	77,91	78,08	78,60	78,66	78,71	78,63		78,53		
29	81,13	81,04	81,13	80,96	81,41	81,57	81,42	81,07		81,25		
30	83,84	83,61	83,81	84,01	84,30	84,04	83,79	84,14				
31	84,64	86,36	86,68	86,37	86,96	86,79	86,90	86,89				
32	89,12	88,93	88,95	88,91	89,31	89,69	89,52	89,68				
33	91,68	91,73	91,91	91,83	92,31	92,30	92,39	92,58				
34	94,53	94,38	94,29	94,31	95,05	95,13	95,03	95,20				
35	97,64	97,10	97,03	97,20	97,80	97,86	97,95	97,75				
36	99,76	99,73	99,63	99,71	100,52	100,40	100,60	100,61				
37	102,48	102,49	102,41	102,47	103,18	103,29	103,30	103,22				
38	105,34	105,13	104,94	105,27	105,84	106,07	106,52	106,53				
39	107,89	107,56	107,50	107,16	108,61	108,60	109,21	108,41				
40	110,27	110,28	110,30	109,96	111,27	111,20	111,54	111,07				
41	112,98	113,08	113,02	113,20	113,78	113,79	114,44	113,84				
42	115,64	115,66	115,79	115,51	116,29	116,41	116,64	116,65				
43	118,14	118,50	118,61	118,29	119,18	119,13	118,98	119,02				
44	120,87	120,96	120,71	120,88	121,77	121,84	121,83	121,92				
45	123,39	123,56	123,88	123,40	124,35	124,46	124,45	124,64				
46	126,19	125,95	126,43	126,06	127,08	126,95	127,15	127,26				
47	128,63	128,51	128,65	128,63	129,71	129,82	129,97	129,87				
48	131,18	131,02	130,94	130,90	132,45	132,35	132,55	132,57				
49	133,54	133,63	133,63	133,48	135,14	134,82	135,15	135,14				
50	136,14	136,21	136,19	136,10	137,72	137,08	137,63	137,65				
51	139,02	139,07	138,80	138,94	140,35	140,13	140,44	140,76				
52	141,86	141,08	141,44	141,22	143,08	142,60	142,61	143,04				
53	143,55	143,62	143,94	143,77	145,64	145,37	145,54	145,72				
54	146,77	146,06	146,33	145,95	148,29	148,15	148,23	148,26				
55	148,89	148,71	148,85	148,88	150,53	150,61	150,77	150,55				
56	151,17	151,34	151,33	151,39	153,27	153,21	153,26	153,15				
57	154,07	153,77	153,90	153,64	155,90	155,74	155,82	155,62				
58	156,41	156,19	156,32		158,17	158,21	158,42	158,19				
59	158,67	158,84			160,81	160,89	161,00	161,07				
60	161,17	161,16			163,46	163,54	163,76					
61	163,63	163,72			166,21		167,22					
62	166,19	166,17			168,64		170,85					
63	168,55	168,22					174,64					
64	170,77	171,08					178,45					
65	173,68	173,44					181,96					
66	175,34	176,06					185,28					
67	178,17	178,43										
68	180,76	180,69										
69		183,13										
70		185,32										
71		187,22										
72		189,18										

Tabelle 7.

m	b				a				c			
	$\Delta_1 f_1(m) = R_1(m) - Q_1(m)$				$\Delta_1 f_1(m) = Q_1(m-1) - P_1(m-1)$				$\Delta_1 f_1(m) = P_1(m-2) - P_1'(m-2)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
1	3,38	3,45	3,46	3,46								
2	6,76	6,83	6,89	6,96	6,65	6,91	6,99	7,06				
3	10,07	10,23	10,25	10,45	10,27	10,37	10,47	10,58	10,29	10,27	10,41	10,52
4	13,57	13,67	13,77	13,92	13,69	13,82	14,06	14,11	13,58	13,78	13,85	13,99
5	16,97	17,08	17,19	17,42	17,11	17,29	17,45	17,64	16,99	17,17	17,32	17,46
6	20,50	20,50	20,53	20,92	20,55	20,74	20,95	21,17	20,36	20,58	20,75	20,94
7	23,42	23,91	24,05	24,40	23,83	24,19	24,62	24,68	23,70	24,02	24,20	24,40
8	27,16	27,34	27,65	27,89	27,32	27,65	28,14	28,21	27,10	27,44	27,46	27,86
9	30,13	30,76	30,89	31,60	30,78	31,11	31,39	31,74	30,49	30,84	30,84	31,34
10	33,78	34,18	34,32	34,68	34,48	34,57	35,10	35,18	33,88	34,26	34,44	34,82
11	37,30	37,62	37,71	38,45	37,72	38,02	38,45	38,81	37,20	37,67	37,95	38,18
12	40,47	40,99	41,02	41,90	41,02	41,49	41,91	42,30	40,65	41,15	41,49	41,74
13	44,14	44,35	44,76	45,47	44,73	45,11	45,45	45,91	44,06	44,59	44,95	45,35
14	47,30	47,45	47,79	48,21	47,87	48,54	48,98	49,35	47,18	47,85	48,33	48,84
15	50,98	51,31	51,32	52,09	51,41	52,02	52,58	53,02	51,01	51,14	52,55	52,20
16	54,36	54,55	54,85	55,75	54,57	55,33	55,95	56,54	54,00	54,38	55,28	55,67
17	57,66	58,24	59,57	59,23	58,17	58,87	59,64	59,71	57,65	58,09	58,74	59,33
18	60,88	61,55	61,91	63,01	61,59	62,36	62,73	63,51	60,82	61,46	61,83	62,85
19	64,61	65,23	65,26	66,19	65,02	65,66	66,20	66,81	64,32	64,85	65,62	66,11
20	68,02	68,26	68,94	69,89	68,48	69,12	69,79	70,51	67,66	68,32	68,90	69,39
21	70,78	71,56	71,89	72,99	71,87	72,51	73,18	73,79	70,98	71,70	72,32	73,09
22		74,87	75,31	76,60	75,31	76,10	76,74	77,54	74,35	75,01	75,85	76,82
23		78,28	79,09	79,65	78,65	79,31	80,24	81,06	77,77	78,40	79,49	79,96
24		81,80	82,47	83,54	81,95	82,78	83,55	84,31	81,04	81,74	82,59	83,54
25		85,34		86,66	85,34	86,12	87,04	87,88	84,69	84,73	86,18	86,97
26		88,72		90,00	88,71	89,74	90,49	91,63	87,99	89,00	89,75	90,48
27		92,23		93,74	92,12	83,08	94,07	94,96	91,31	91,97	92,94	93,64
28		95,68		97,25	95,35	96,20	97,31	98,34	94,89	95,48	96,32	97,08
29					98,91	99,84	101,26	101,80	98,04	98,82	99,95	100,91
30					102,27	103,20	104,33	105,33	101,01	102,29	102,80	104,57
31					105,71	106,77	107,82	108,86	104,63	105,93	106,32	107,90
32					108,98	110,05	111,16	111,94	107,86	108,73	109,91	110,74
33					112,37	113,18	114,52	115,60	110,98	112,21	113,42	114,52
34					115,80	116,83	117,39	118,85	115,45	115,51	116,66	118,01
35					118,94	120,14	121,24	122,25	117,71	118,93	120,34	121,46
36					122,19	123,32	124,63	125,66	121,20	122,38	123,50	124,71
37					125,29	126,84	128,00	129,25	124,62	125,87	126,87	128,30
38					128,54	130,27	131,29	132,79	127,79	129,14	130,30	131,74
39					132,13	133,46	134,76	136,18	131,12	132,45	133,82	135,22
40					135,47	136,89	138,29	139,41	134,41	135,75	137,26	138,13
41					138,43	140,14	141,60	142,74	137,70	139,14	141,08	142,01
42					141,98	143,50	145,04	146,10	140,98	142,47	144,25	145,46
43					145,27	147,70	148,08	149,72	144,03	145,77	147,34	148,33
44					148,56	150,11	151,97	152,71	147,46	149,91	150,83	151,82
45					151,77	153,36	155,38	155,81	150,73	152,19	153,76	155,34
46					154,99	156,67	158,56		154,01	155,59	157,10	158,34
47					158,16	160,06	161,94		157,20	158,73	160,47	
48					161,44	163,10	165,20		160,66	161,90	163,65	
49					164,75	166,21	167,82		164,02	165,16	166,89	
50					167,84	169,72	171,19		166,98	168,61	170,41	

m	a				b				c			
	$\Delta_1 f_1(m) = R_1(m) - Q_1(m)$				$\Delta_1 f_1(m) = Q_1(m-1) - P_1(m-1)$				$\Delta_1 f_1(m) = P_1(m-2) - P'_1(m-2)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
51					171,07	172,73	174,43		170,22	171,59	173,72	
52					174,41	176,05	177,74		173,69	174,82	176,99	
53					177,35	179,17	180,93		176,64	178,00	180,37	
54					180,77	182,31	184,28		180,02	181,42	183,47	
55					183,94	185,34	187,53		183,08	184,87	186,81	
56					186,97	188,61	190,77		186,36	187,98	190,08	
57					190,16	191,75	193,96		189,33	191,17	193,50	
58					193,40	195,05	197,45		192,44	194,74	196,42	
59						198,43	200,32		195,13	197,87	199,72	
60						201,48	203,60			200,80	203,06	
61						204,78	207,13			204,31	206,21	
62						208,03				208,25		
63						210,91				210,48		
64						213,15				213,75		
65						217,35				217,89		
66						220,34				220,01		
67						223,43				223,23		
68						226,55				226,34		
69						229,75						
70						232,68						
71						235,68						
72						238,96						

Tabelle 8.

m	a				b				c			
	$\Delta_1 f_2(m) = R_2(m) - Q_2(m)$				$\Delta_1 f_2(m) = Q_2(m-1) - P_2(m-1)$				$\Delta_1 f_2(m) = P_2(m-2) - P'_2(m-2)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
1	3,41	3,45	3,49	3,49								
2	6,81	6,89	6,94	7,10	6,81	6,88	6,95	7,00				
3	10,21	10,29	10,41	10,52	10,20	10,32	10,43	10,50				
4	13,60	13,74	13,86	14,03	13,61	13,77	13,91	14,01				
5	17,00	17,18	17,25	17,53	17,03	17,22	17,37	17,52				
6	20,43	20,61	20,80	21,04	20,58	20,63	20,94	21,04				
7	23,73	24,18	24,17	24,54	23,88	24,16	24,31	24,53				
8	27,29	27,48	27,74	28,03	27,45	27,48	27,90	28,02				28,01
9	30,74	30,70	31,15	31,49	30,66	31,02	31,27	31,55				31,52
10	33,93	33,95	34,69	35,06	33,86	34,55	34,78	34,95		34,11		34,86
11	37,52	37,62	38,11	38,62	37,68	38,31	38,15	38,44	37,77	37,97	38,32	38,46
12	40,95	41,17	41,52	42,03	40,67	41,43	41,89	41,95	40,46	40,74	41,76	42,16
13	44,22	44,08	45,18	45,72	44,17	44,66	45,12	45,60	44,46	44,50	44,90	45,73
14	47,93	48,01	48,48	49,09	47,85	48,20	48,66	49,36	47,83	47,52	48,72	49,46
15	51,07	51,53	52,01	52,47	50,86	51,58	52,14	52,56	50,90	51,39	52,14	52,23
16	54,38	54,88	55,54	56,19	54,47	54,98	55,70	55,97	54,65	54,93	55,57	55,86
17	58,06	58,38	58,85	59,64	57,92	58,55	59,05	59,57	57,85	58,67	58,89	59,85
18	61,37	61,91	62,24	63,20	61,16	61,73	62,58	63,11	61,33	61,42	61,94	63,14
19	64,68	65,07	65,97	66,49	64,71	65,14	66,10	66,57	64,88	65,32	65,91	66,60

m	a				b				c			
	$\Delta_1 f_2(m) = R_2(m) - Q_2(m)$				$\Delta_1 f_2(m) = Q_2(m-1) - P_2(m-1)$				$\Delta_1 f_2(m) = P_2(m-2) - P'_2(m-2)$			
	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)	(0,4)	(0,3)	(0,2)	(0,1)
20	68,00	68,52	69,23	69,97	68,11	68,76	69,45	70,15	68,11	68,69	69,24	70,10
21	71,35	72,00	72,87	73,61	71,46	72,22	72,77	73,61	71,30	72,02	72,55	73,38
22	74,73	75,42	76,16	77,01	75,00	75,42	76,29	77,21	74,92	75,20	76,39	77,20
23	77,90	78,90	79,76	80,06	78,45	79,12	79,95	80,67	78,22	78,93	79,82	80,42
24	81,12	82,31	83,20	83,82	81,90	82,45	83,19	84,23	81,39	82,19	82,67	83,68
25	84,71	85,59	86,22	87,58	85,25	85,81	86,55	87,43	84,52	85,67	86,56	
26	87,99	89,00	89,75	90,48	88,48	89,48	90,20	91,04	87,97	89,26		
27	91,57	92,50	93,31	94,14	91,84	92,68	93,63	94,59		92,47		
28	94,64	95,83	96,36	97,29	95,00	96,10	97,16	97,84		95,92		
29	98,34	99,06	100,14	101,39	98,62	99,59	100,43	101,50		99,46		
30	101,62	102,50	103,77	104,44	102,08	102,93	103,75	104,57		102,61		
31	105,00	105,79	106,85	107,86	105,32	106,22	107,07	108,38				
32	108,14	108,92	110,25	111,11	108,33	109,68	110,82	111,88				
33	111,40	112,58	113,61	114,67	112,03	113,15	114,09	115,42				
34	114,77	115,79	116,88	118,06	115,29	116,54	117,62	118,95				
35	118,58	119,10	120,30	121,70	118,74	119,86	121,12	122,25				
36	121,36	122,69	123,59	124,83	122,12	123,36	124,56	125,73				
37	124,66	125,89	127,09	128,48	125,36	126,69	127,98	129,23				
38	127,87	129,26	130,23	131,10	128,77	130,20	131,81	132,36				
39	131,28	132,27	133,73	135,31	132,00	133,31	135,44	136,56				
40	134,45	135,78	137,08	138,01	135,45	136,70	138,32	139,12				
41	137,73	139,27	140,51	142,06	138,53	139,98	141,93	142,70				
42	140,95	142,67	144,35	145,04	141,60	143,42	145,20	146,14				
43	144,26	145,84	147,43	148,51	145,30	146,47	147,80	149,74				
44	147,48	149,02	150,34	152,08	148,38	149,90	151,46	153,12				
45	150,80	152,35	154,22	155,12	151,76	153,25	154,79	156,36				
46	154,03	155,45	157,40	158,50	154,92	156,45	158,12	159,70				
47	157,23	158,40	160,20	161,88	158,31	159,71	161,52	163,12				
48	160,26	161,98	163,43	164,96	161,53	163,31	165,04	166,63				
49	163,29	165,15	166,68	168,31	164,89	166,34	168,20	169,97				
50	166,63	168,63	170,05	171,62	168,21	169,50	171,49	172,97				
51	170,25	171,40	173,44	174,82	171,58	172,46	175,08	176,64				
52	173,58	174,57	176,62	178,43	174,80	176,09	177,79	180,25				
53	175,97	177,77	179,86	181,47	178,06	179,52	181,46	183,42				
54	179,83	180,82	182,92	184,44	181,35	182,91	184,82	186,75				
55	182,49	184,16	186,26	188,05	184,13	186,06	188,18	189,72				
56	185,66	187,56	189,46	191,36	187,76	189,43	191,39	193,12				
57	189,02	190,61	192,65	194,44	190,85	192,58	194,55	196,42				
58	192,03	193,95	195,84		193,79	195,97	197,94	199,59				
59	194,84	196,88			196,98	198,93	201,10	203,01				
60	197,28	199,92			207,57	202,50	204,59					
61	201,13	203,30			203,71		208,98					
62	204,42	206,50			206,87		213,34					
63	207,39	209,17					217,65					
64	210,41	212,79					222,22					
65	213,46	215,68					226,52					
66	216,45	219,25					230,71					
67	219,72	222,20										
68	223,01	225,22										
69		228,02										
70		230,67										
71		233,33										

Tabelle 9.

m	a				b			
	$\Delta_2 F_1(m) = R_1(m+1) - P_1(m-1)$		$\Delta_2 F_1(m) = Q_1(m+1) - P'_1(m-1)$		$\Delta_2 F_2(m) = R_2(m+1) - P_2(m-1)$		$\Delta_2 F_2(m) = Q_2(m+1) - P'_2(m-1)$	
	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)
1								
2	16,79	16,80	16,83	16,96	16,66	16,69		
3	22,45	22,42	22,51	22,50	22,21	22,18		
4	28,10	28,05	28,19	28,18	27,73	27,72		
5	33,77	33,62	33,85	33,84	33,35	33,22		
6	39,42	39,34	39,53	39,49	38,87	38,77		
7	45,10	45,15	45,20	44,96	44,39	44,28		
8	50,77	50,86	50,85	50,81	49,77	49,80		
9	56,41	65,42	56,49	56,54	55,26	55,31	55,42	
10	62,11	62,06	62,16	62,30	60,79	60,83	61,14	61,04
11	67,77	67,47	67,95	68,94	66,43	66,33	66,00	66,57
12	73,41	73,35	73,65	73,53	71,37	72,15	71,79	71,87
13	78,96	78,81	79,36	79,35	77,31	77,18	76,82	77,42
14	85,91	84,49	84,74	84,72	82,92	82,93	82,78	83,06
15	90,31	90,04	90,14	90,47	88,39	88,49	88,44	88,52
16	95,98	95,83	96,03	96,00	93,96	94,07	94,25	94,11
17	101,76	101,63	101,67	101,55	99,56	99,49	99,07	99,19
18	107,59	106,87	107,21	107,23	104,71	105,06	104,96	105,00
19	112,69	112,66	112,75	112,62	110,29	110,41	110,46	110,42
20	118,35	117,98	118,49	118,41	115,87	116,05	115,99	115,73
21	123,66	123,87	123,80	124,01	121,43	121,39	121,21	121,62
22	129,36	129,32	129,48	129,72	126,76	127,05	126,79	127,11
23	135,05	134,94	134,99	135,06	132,50	132,41	132,58	131,88
24	140,76		140,15	140,65	137,98	137,69	138,06	138,03
25	146,11		146,39	146,45	143,41	143,39	143,67	143,51
26	151,69		151,43	151,76	149,03	148,95	149,00	
27	157,46		157,27	157,13	154,32	153,90	154,41	
28			162,82	162,89	159,70	159,84	160,10	
29			168,44	168,51	165,18	165,23	165,29	
30			173,97	173,50	170,40	170,47		
31			178,86	179,15	175,72	175,85		
32			184,61	184,30	181,42	181,43		
33			190,05	189,97	186,68	186,68		
34			195,57	195,62	192,23	192,06		
35			200,99	200,94	197,59	197,48		
36			206,38	206,26	202,89	203,01		
37			211,94	211,73	208,42	208,24		
38			217,37	217,51	213,63	214,02		
39			222,37	222,85	218,88	219,51		
40			228,10	228,43	224,28	224,56		
41			234,11	233,63	229,45	230,23		
42			238,52	239,01	234,61	235,25		
43			243,81	244,35	240,09	239,69		
44			249,04	249,49	245,40	245,71		
45			254,58	254,78	250,41	250,88		
46			259,52	260,08	255,46	255,80		
47			264,52	264,68	260,84	260,91		
48			269,78	269,94	265,98	266,18		

m	a				b			
	$\Delta_2 F_1(m) = R_1(m+1) - P_1(m-1)$		$\Delta_2 F_1(m) = Q_1(m+1) - P_1'(m-1)$		$\Delta_2 F_2(m) = R_2(m+1) - P_2(m-1)$		$\Delta_2 F_2(m) = Q_2(m+1) - P_2'(m-1)$	
	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)
49			275,07	275,20	271,03	271,34		
50			280,21	280,53	276,15	276,43		
51			285,18	285,55	281,21	281,88		
52			290,25	290,76	286,22	286,55		
53			295,32	295,85	291,43	291,87		
54			300,67	300,93	296,86	297,08		
55			305,67	305,98	301,95	302,10		
56			310,79	311,49	306,98	307,16		
57			316,09	316,12	311,93	312,14		
58			321,22	321,25	317,05			
59			326,23	326,19	322,05			
60			331,39	331,10	327,26			
61			335,01	335,03				
62			340,99					
63			346,09					
64			351,02					
65			355,87					
66			360,82					
67			365,64					

Tabelle 10.

m	a				b			
	$\Delta_2 f_1(m) = R_1(m) - P_1(m)$		$\Delta_2 f_1(m) = Q_1(m-1) - P_1'(m-1)$		$\Delta_2 f_2(m) = R_2(m) - P_2(m)$		$\Delta_2 f_2(m) = Q_2(m-1) - P_2'(m-1)$	
	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)
1	10,36	10,45			10,33	10,54		
2	17,20	17,36	17,18	17,40	17,21	17,37		
3	24,05	24,31	24,10	24,32	24,06	24,32		
4	30,96	31,22	30,99	31,38	30,96	31,23		
5	37,82	38,14	37,87	38,20	37,81	38,19		
6	44,69	45,15	44,76	45,15	44,17	45,11		
7	51,56	52,19	51,63	52,08	51,66	52,07		
8	58,45	59,04	58,49	58,98	58,50	59,01		
9	65,33	65,99	65,37	65,83	65,25	65,93	65,13	
10	72,20	72,77	72,24	73,05	72,26	72,84	72,52	73,10
11	79,11	79,62	79,22	79,94	79,05	80,00	79,05	80,00
12	86,10	86,47	86,08	86,85	85,83	86,64	85,93	86,79
13	92,89	93,74	92,96	93,78	92,28	93,84	92,18	93,84
14	99,47	100,37	99,68	100,53	99,59	100,62	99,59	100,80
15	106,64	107,27	106,40	107,86	106,51	107,71	106,51	107,71
16	113,42	114,49	113,42	114,69	113,43	114,59	113,65	114,59
17	120,60	121,30	120,34	121,47	120,11	121,43	119,97	120,99
18	127,21	128,11	127,21	128,35	127,05	128,34	127,05	128,49

m	a				b			
	$\Delta_2 f_1(m) = R_1(m) - P_1(m)$		$\Delta_2 f_1(m) = Q_1(m-1) - P'_1(m-1)$		$\Delta_2 f_2(m) = R_2(m) - P_2(m)$		$\Delta_2 f_2(m) = Q_2(m-1) - P'_2(m-1)$	
	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)	(0,3)	(0,2)
19	134,35	135,05	133,98	135,10	133,83	135,42	133,83	135,34
20	140,77	142,12	140,82	142,11	140,34	142,00	140,78	142,00
21	147,66	148,63	147,52	149,03	147,42	149,16	147,42	149,16
22	154,18	155,95	154,50	156,23	154,54	156,11	154,35	156,11
23	161,06	162,64	161,05	162,83	161,35	162,95	161,31	162,62
24	167,92	169,51	167,51	169,73	168,12	169,75	168,12	169,75
25	175,08		175,12	176,79	175,07	176,42	175,07	176,38
26	181,80		181,71	183,43	181,68	183,38	181,95	
27	188,43		188,56	190,39	188,60	190,47	188,60	
28	195,52		194,02	197,26	195,42	196,79	195,56	
29			202,13	204,06	201,99	203,89	202,20	
30			209,13	210,65	208,72	210,84		
31			215,50	217,73	215,47	217,67		
32			222,26	224,58	222,07	224,34		
33			228,69	231,18	229,12	231,23		
34			235,76	237,73	235,65	238,00		
35			242,52	244,74	242,46	244,86		
36			249,19	251,50	249,38	251,57		
37			255,98	258,30	256,09	258,90		
38			262,72	265,11	262,57	265,67		
39			269,21	272,02	268,97	272,05		
40			276,03	279,37	275,76	279,01		
41			282,61	285,85	282,39	285,71		
42			289,27	292,38	289,14	292,15		
43			295,61	298,91	295,74	298,89		
44			302,30	305,73	302,27	305,13		
45			308,95	312,48	308,80	312,34		
46			315,40	319,03	315,16	318,92		
47			321,96	325,59	321,71	325,24		
48			328,26	332,09	328,32	331,63		
49			334,82	338,23	334,65	338,17		
50			341,31	344,91	341,09	345,13		
51			347,55	351,42	347,49	351,23		
52			354,05	358,13	354,09	358,08		
53			360,59	364,50	360,68	364,68		
54			367.18	371,09	366,88	371,10		
55			373,32	377,61	373,59	377,65		
56			379,78	384,27	380,14	384,01		
57			386,49	390,38	386,58	390,57		
58			392,92	397,17	393,08	396,94		
59			399,23	403,38	399,38			
60			405,79	409,81				
61			413,03	415,02				
62			418,51	420,13				
63			424,66	425,54				
64			431,04	431,33				
65			437,36					
66			443,57					
67			449,77					

Einen vierten Typus von übereinstimmenden Differenzen würde ein Vergleich der $\Delta\nu$ des β- und Kombinationssystems mit denen des α-Systems ergeben, da α- und β-System denselben Endzustand haben und der Anfangsterm des Kombinationssystems mit dem Anfangsterm des β-Systems, der Endterm des Kombinationssystems mit dem Anfangsterm des α-Systems identisch ist.

Die durch die Kombinationsbeziehungen und die Einordnung in das Kantenschema geforderte Gleichheit gewisser Differenzen trifft also gut zu, und zwar bleiben die Abweichungen zwischen gleichen $\Delta\nu$ im allgemeinen unterhalb 0,2 bis 0,3 Frequenzeinheiten, einer Größe, die innerhalb der Meßgenauigkeit liegt. Bei allen $\Delta\nu$, die mehr als 0,3 Frequenzeinheiten voneinander abweichen, wurden die entsprechenden Linien nochmals einer Prüfung unterzogen, in den meisten Fällen aber als blends erkannt, deren Meßgenauigkeit nicht die mittlere Genauigkeit erreichte.

Nach der Festlegung der gegenseitigen Lage der Zweige durch die Aufstellung der Kombinationsbeziehungen ließen sich die Terme selbst sowie die effektiven Rotationsquantenzahlen bestimmen. In erster Annäherung gilt für die Rotationsterme der Ansatz

$$F_i(m^+) = B_i(m^+)^2 + \cdots, \quad f_i(m^+) = b(m^+)^2 + \cdots$$

Hierbei bedeutet m^+ die Rotationsquantenzahl im Gegensatz zur Laufzahl m. B_i und b sind Konstanten, aus denen nachher leicht die Trägheitsmomente für Anfangs- und Endzustand der verschiedenen Oszillationsstufen errechenbar sind, da sie mit ihnen durch die einfache Beziehung

$$B = \frac{h}{8\pi^2 J_a}, \qquad b = \frac{h}{8\pi^2 J_e}$$

verknüpft sind, wo h das Plancksche Wirkungsquantum bedeutet.

Aus dem Termansatz folgt für die Größe der Δ_2 die Beziehung

$$\Delta_2 F(m) = 4 B_i(m^+), \quad \Delta_2 f(m) = 4 b(m^+).$$

Es ist also möglich, durch Bildung der Differenz zweier aufeinanderfolgender Δ_2 die Größen $4B_i$ bzw. $4b$ und damit die Konstanten B_i und b zu bestimmen. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß die oben angeführten Beziehungen für die Rotationsterme nur in erster Annäherung gelten, da im Ansatz biquadratische und höhere Glieder vernachlässigt worden sind, so daß erst eine Extrapolation auf $m^+ = 0$ den richtigen Wert für die B_i und b liefert. Sie wurde graphisch bei allen Systemen durchgeführt und führte auf die in Tabelle 11 zusammengestellten Werte.

Die Gleichheit der B_1 und B_2 für alle vier untersuchten Systeme entspricht der Einordnung in eine Horizontalreihe des Kantenschemas, die Werte der b nehmen, wie bekannt, mit wachsender Quantenzahl linear ab.

Tabelle 11.

	(0, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 4)
B_1 . . .	1,425	1,425	1,425	1,435
B_2 . . .	1,390	1,390	1,390	1,390
b	1,763	1,745	1,728	1,711

Jetzt ist es leicht, die Werte der effektiven Rotationsquantenzahlen aus den oben angeführten Gleichungen durch Einsetzen der Konstanten B_i und b zu bestimmen. Man erhält dann die Beziehungen

$$m' = m \text{ für den Anfangszustand}$$

und

$$m' + {}^1/_2 = m \text{ für den Endzustand,}$$

woraus man entnimmt, daß die effektive Rotationsquantenzahl für den Endzustand halbzahlig angenommen werden muß, da m die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

Wir sind nun soweit, den endgültigen Termansatz entwickeln zu können und damit den schon oben bei der Aufstellung des vorläufigen Termansatzes gemachten scheinbaren Verstoß gegen das Auswahlprinzip und die Interkombinationsdefekte zu erklären. Allgemein setzt sich eine Dublettbande mit Feinstruktur, wie sie in unserem Falle vorliegt, aus 12 Einzelserien zusammen, von denen je 6 zu einer Komponente gehören. Der allgemeinste Termansatz würde demnach lauten:

$$R_i'(m) = \nu_0 + {}^iF_1(m) - {}^if_1(m-1),$$

$$Q_i'(m) = \nu_0 + {}^iF_2(m) - {}^if_1(m),$$

$$P_i'(m) = \nu_0 + {}^iF_1(m) - {}^if_1(m+1),$$

$$R_i(m) = \nu_0 + {}^iF_2(m) - {}^if_2(m-1),$$

$$Q_i(m) = \nu_0 + {}^iF_1(m) - {}^if_2(m),$$

$$P_i(m) = \nu_0 + {}^iF_2(m) - {}^if_2(m+1),$$

wobei sich die Indizes $i = 1, 2$ auf die beiden Komponenten eines Systems beziehen und in ν_0 die Summe der in einer Bande konstant bleibenden Kernschwingungs- und Elektronenenergie enthalten ist.

Macht man nun die Annahme, daß für den Endzustand stets $f_1(m) = f_2(m+1)$ und für den Anfangszustand $F_1(m) = F_2(m) + \varepsilon$ ist, so lassen sich hieraus zwei wichtige Folgerungen ableiten.

Erstens erkennt man durch Einsetzen des neuen Endterms in die Gleichungen, daß der R'-Zweig mit dem Q-Zweig und der Q'-Zweig mit dem P-Zweig zusammenfällt, so daß von den ursprünglich 12 Zweigen nur 8 übrigbleiben. Gleichzeitig wird hierdurch der auffallende Intensitätsunterschied erklärt, den Q- und P-Zweig im Vergleich zu R- und R'-Zweig zeigen.

Zweitens finden durch die Gleichung $F_1(m) = F_2(m) + \varepsilon$, die nur besagt, daß für den Anfangszustand die beiden Terme nicht identisch sind, sondern sich um eine kleine wahrscheinlich konstante Größe ε unterscheiden, die Abweichungen der Interkombinationsbeziehungen in den Spalten b von denen in den Spalten a und c der Tabellen 5 bis 8 ihre Erklärung. Bildet man nämlich die von uns benutzten Kombinationsbeziehungen

$$R(m) - Q(m) = Q(m-1) - P(m-1) = P(m-2) - P'(m-2)$$

und

$$R(m) - Q(m-1) = Q(m) - P(m-1) = P(m) - P'(m-1),$$

so nehmen sie nach unserem Termansatz folgende Form an:

$$\begin{aligned} &F_2(m) - f_2(m-1) - F_1(m) + f_2(m) \\ &\quad = F_1(m-1) - f_2(m-1) - F_2(m-1) + f_2(m) \\ &\quad = F_2(m-2) - f_2(m-1) - F_1(m-2) + f_1(m-1) \end{aligned}$$

und

$$\begin{aligned} &F_2(m) - f_2(m-1) - F_1(m-1) + f_2(m-1) \\ &\quad = F_1(m) - f_2(m) - F_2(m-1) + f_2(m) \\ &\quad = F_2(m) - f_2(m+1) - F_1(m-1) + f_1(m). \end{aligned}$$

Berücksichtigt man hierin die beiden gemachten Annahmen, so ergibt sich eine systematische Abweichung der mittleren dieser drei Differenzen um die Größe 2ε. Der Durchschnittswert der Interkombinationsdefekte,

also der Größen 2ε, beträgt ungefähr 0,9 Frequenzeinheiten, die Größe ε bleibt also unterhalb 0,5 Frequenzeinheiten. Da diese Größe innerhalb des Auflösungsvermögens des Gitters liegt, ließe sich die Annahme rechtfertigen, daß die beiden Zweige zwar nicht ganz zusammenfallen, aber so eng aneinander liegen, daß sie mit dem zur Verfügung stehenden Gitter nicht mehr getrennt werden konnten. Unter Berücksichtigung der Halbzahligkeit der effektiven Rotationsquantenzahl für den Endterm ergibt sich demnach folgender Termansatz für das vorliegende Bandensystem:

$$R_1'(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,m,$$

$$Q_1'(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+2)\,(m+1),$$

$$P_1'(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+3)\,(m+2),$$

$$R_1(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m-1)\,m,$$

$$Q_1(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,m,$$

$$P_1(m) = \nu_0 - \frac{B_1}{4} + B_1\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,(m+2);$$

$$R_2'(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,m,$$

$$Q_2'(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+2)\,(m+1),$$

$$P_2'(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+3)\,(m+2),$$

$$R_2(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m-1)\,m,$$

$$Q_2(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,m,$$

$$P_2(m) = \nu_0 - \frac{9}{4}B_2 + B_2\left(m+\frac{1}{2}\right)\left(m+\frac{3}{2}\right) - b\,(m+1)\,(m+2),$$

der nach Ausmultiplikation die Parabelgestalt der Zweige noch besser erkennen läßt und sich zur Prüfung und Bestimmung fehlender Linien geeigneter erweist:

$$R_1'(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 - b)m + (B_1 - b)m^2,$$

$$Q_1'(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 - 3b)m + (B_1 - b)m^2 - 2b,$$

$$P_1'(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 - 5b)m + (B_1 - b)m^2 - 6b,$$

$$R_1(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 + b)m + (B_1 - b)m^2,$$

$$Q_1(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 - b)m + (B_1 - b)m^2,$$

$$P_1(m) = \nu_0 + \frac{B_1}{2} + (2B_1 - 3b)m + (B_1 - b)m^2 - 2b;$$

$$R_2'(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 - b)m + (B_2 - b)m^2,$$

$$Q_2'(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 - 3b)m + (B_2 - b)m^2 - 2b,$$

$$P_2'(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 - 5b)m + (B_2 - b)m^2 - 6b,$$

$$R_2(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 + b)m + (B_2 - b)m^2,$$

$$Q_2(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 - b)m + (B_2 - b)m^2,$$

$$P_2(m) = \nu_0 - \frac{3}{2}B_2 + (2B_2 - 3b)m + (B_2 - b)m^2 - 2b.$$

Schwierigkeiten machte die Festlegung der Nullinien, da in der Nähe der Kanten das Gewirr der übereinandergelagerten Linien so groß ist, daß die Einordung nicht auf den Vergrößerungen durchgeführt werden konnte. Nach Ansetzen eines brauchbaren Termansatzes konnte jedoch die Lage der Linien berechnet und darauf die Zuordnung zu einer bestimmten Serie restlos vorgenommen werden. Die ν_0 wurden aus den nach dem Termansatz berechneten ersten 20 Linien eines jeden Zweiges bestimmt und durch graphische Extrapolation der so erhaltenen Werte auf

den rotationslosen Zustand die Lage der Nullinien bis auf 0,1 Frequenzeinheiten genau festgelegt. Auch hier war die Extrapolation wegen Nichtberücksichtigens höherer Glieder im Termansatz notwendig. Sie konnte in der Nähe der Kante linear angenommen werden und ergab folgende Werte für die untersuchten Systeme:

Tabelle 12.

(0, 1)		(0, 2)		(0, 3)		(0, 4)	
λ	ν	λ	ν	λ	ν	λ	ν
4588,927	21 785,50	5011,840	19 947.20	5513,614	18 131,90	6117,774	16 341,30
4615,079	21 662,05	5043,014	19 823.90	5551,334	18 008,70	6164,173	16 218,30

Hieraus läßt sich die Größe der Dublettaufspaltung sofort angeben, sie beträgt für die einzelnen Banden:

Tabelle 13.

(0, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 4)
123,45	123,30	123,20	123,00

nimmt also mit wachsender Quantenzahl ab.

Die vollkommene Analogie im Aufbau des vorliegenden Spektrums mit denen des NO (22) und CO^+ (23) läßt vermuten, daß es sich hier um denselben Typus des Elektronenüberganges handelt, und zwar einen $^2\Pi_i \rightarrow {}^2\Sigma$-Übergang wegen des doppelten Anfangsniveaus (24). Die Spektren des BO, NO und CO^+ stellen einen Spezialfall des allgemeinen Typus dar, in dem die Komponenten des Dubletts je 6 Zweige besitzen, im ganzen also 12 Zweige vorhanden sind, wie wir sie bei den ZnH-, CdH-, HgH- und MgH-Banden kennen (21). In den drei betrachteten Spektren fallen in jeder Komponente je 2 Zweige zusammen, sie besitzen alle je drei sich vollkommen in der Art des Elektronenüberganges entsprechende Systeme, haben ungefähr die gleich große Dublettaufspaltung und zeigen dieselben Interkombinationseffekte, wobei sich allerdings die von Jenkins vermutete vollkommene Übereinstimmung der Interkombinationsbeziehungen in der zweiten Komponente nicht bestätigt hat. Die Ähnlichkeit im Aufbau wird wahrscheinlich auf die gleiche Anzahl äußerer Elektronen zurückzuführen sein (21). Da BO 13 Elektronen, NO 15 und CO^+ auch 15 Elektronen besitzt, von denen in jedem Falle die ersten 2 und die nächsten 8 eine Schale bilden, müßte man annehmen, daß von

den beim NO und CO^+ übrigbleibenden 5 Elektronen zwei eine Schale bilden, damit die Zahl der übrigbleibenden äußeren Elektronen gleich wird. Es liegt die Vermutung nahe, daß diese drei Elektronen, ebenso wie beim OH auch in den betreffenden drei Molekülen dem Sauerstoff zuzuschreiben sind (21).

Ich möchte noch erwähnen, daß es vor einiger Zeit Nicholson und Perrakis (25) geglückt ist, das Bor in der Sonne nachzuweisen. Wie ein Vergleich der in der Arbeit angeführten Linien mit den von mir gemessenen zeigt, handelt es sich auch hier um Linien des BO und nicht, wie irrtümlich angegeben, um solche der Borsäure.

Zum Schluß sollen noch die aus den Konstanten B_i und b berechneten Trägheitsmomente für den Anfangs- und Endzustand der verschiedenen Oszillationsstufen berechnet und daraus die Kernabstände des Moleküls bestimmt werden.

Tabelle 14.

	(0, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 4)
J_{a_1}	19,405	19,405	19,405	19,405 . 10^{-40}
J_{a_2}	19,894	19,894	19,894	19,894
J_e	15,685	15,847	16,002	16,161
r_{a_1}	1,349	1,349	1,349	1,349 . 10^{-8}
r_{a_2}	1,366	1,366	1,366	1,366
r_e	1,213	1,219	1,225	1,231

Mein Dank gilt den Herren Proff. Konen und Mecke für Anregung und Unterstützung sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Benutzung ihr gehörender Apparate.

Literaturverzeichnis.

1) J. F. W. Herschel, Trans. Roy. Soc. Edinb. **9**, 455 ff., 1823.
2) W. A. Miller, Phil. Mag. (3) **27**, 81 ff., 1845.
3) R. Th. Simmler, Beiträge zur chemischen Analyse durch Spektralbeobachtungen, Pogg. Ann. **115**, 242 ff., 1862.
4) R. Böttger, Zur Spektralanalyse, Journ. f. prakt. Chem. **85**, 392 ff., 1862.
5) A. Mitscherlich, Über die Spektra der Verbindungen und der einfachen Körper, Pogg. Ann. **121**, 459 ff., 1864.
6) Piazzi Smyth, Edinb. Astr. Observ. **13**, R., 85 ff., 1871.
7) Lecoq de Boisbaudran, Sur le spectre de l'acide borique, C. R. **76**, 833 ff., 1873.
8) J. Salet, Traité de spectroscopie I, S. 179, 1888.
9) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **60**, 467, 1893.

10) A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren, S. 22, 1905.
11) A. Mitscherlich, a. a. O.
12) L. Trost und H. H. Hautefeuille, C. R. **73**, 620 ff., 1871.
13) G. Ciamician, Spektroskopische Untersuchungen. Wien. Ber. **82** [2], 425, 1880.
14) J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. **60**, 307 ff., 1893.
15) A. Hagenbach und H. Konen, a. a. O.
16) O. Oldenberg, Spektroheliographische Untersuchungen am Lichtbogen. Diss. Göttingen 1913, 48 Seiten. ZS. f. wiss. Photogr. **13**, 133—172, 1913.
17) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 259—294, March 1925.
18) F. A. Jenkins, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 496—503, 1927.
19) Kayser-Konen, Handb. d. Spektroskopie, Bd. V und VII. Leipzig, Hirzel.
20) H. Kayser, Tabelle der Schwingungszahlen. Leipzig, Hirzel, 1925.
21) R. Mecke, Bandenspektra und ihre Bedeutung für die Chemie, Fortschr. d. Phys. und phys. Chem., Bd. 20, Heft 3.
22) M. Guillery, ZS. f. Phys. **42**, 121—144, 1927.
23) F. Baldet, C. R. **180**, 820, 1925.
24) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **26**, 561, 1925.
25) B. Nicholson und R. Perrakis, Astrophys. Journ. **68**, 489—496, 1928.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Über die Spektra von Fe, La, Ca, Ba, Sr, Mg und ihrer Verbindungen im nahen Ultrarot.

Von **Johanna Querbach** in Bonn.

(Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Die Spektra der genannten Elemente werden im Bereiche 7000 bis 9000 Å neu aufgenommen, gemessen und analysiert.

Obgleich schon lange verschiedene Verfahren bekannt sind, die es ermöglichen, den nahen ultraroten Spektralbereich photographisch zu erschließen, ist doch gerade in diesem Gebiet ein fühlbarer Mangel an systematischen Untersuchungen. Viele Messungen, die vorliegen, sind nur von einem Beobachter angegeben und nur mit geringer Dispersion gemacht. Andere wieder sind noch an das Rowlandsche System angeschlossen und daher zum Vergleich wenig brauchbar.

Die Aufgabe, die Untersuchungen soweit als möglich in den ultraroten photographisch zugänglichen Spektralbereich fortzusetzen, schien daher aus zwei Gründen nützlich. Einmal sollten Aufnahmen mit einem Gitter großer Dispersion möglichst große Genauigkeit der Linienmessungen gewährleisten, und andererseits schien es besonders lohnend, die Halogenverbindungen der Erdalkalien zu untersuchen wegen der zu erwartenden Banden.

Die Aufnahmen wurden gemacht mit einem Rowlandschen Konkavgitter in der von Abney angegebenen Aufstellung. Der Krümmungsradius betrug 6,4 m, und die Dispersion war 2,62 Å pro Millimeter. Als Lichtquelle diente eine Handregulierlampe. Zur Erzeugung des Eisenspektrums benutzte ich den Pfundbogen, der gleichmäßig ruhig brannte, wenn er mit 220 Volt und ungefähr 5 Amp. betrieben wurde. Sämtliche Aufnahmen wurden in erster Ordnung gemacht. Die darüber gelagerte zweite Ordnung (4000 bis 4500 Å) war durch ein Kaliumbichromatfilter oder durch ein von der Firma Schott in Jena geliefertes Glasfilter OG 2 abgeblendet. Nach Untersuchungen im hiesigen Institut absorbiert dieses Filter das sichtbare Gebiet bis λ 5400.

Die Platten, die für die Gegend λ 8000 bis 9000 höchste Empfindlichkeit haben mußten, wurden mit dem von der Eastman Kodac Co. an-

gegebenen Sensibilisator Neocyanin (22)* sensibilisiert. Als geeignetste Platte fand ich die von Westendorp und Wehner hergestellte Colorplatte, die, obwohl schon einmal sensibilisiert, schleierfrei arbeitete. Es wurde genau nach dem in der Photographischen Rundschau (23) angegebenen Rezept gearbeitet. Das Verfahren wird an anderem Orte von Lueg beschrieben.

Die Ausmessung geschah in der hier üblichen Weise.

Als Normalen dienten bei den Eisenmessungen die von Burns am Gitter und interferometrisch gemessenen roten Eisenlinien von λ 7130 bis λ 8824. Meine Messungen schließen sich also als Tertiärnormalen an die mit großer Genauigkeit von Burns angegebenen Sekundärnormalen an. Hingegen zeigt ein Vergleich mit den Messungen von Meggers, daß meine Werte durchweg um 0,02 bis 0,03 Å höher liegen. Dieselbe Verschiebung zeigen aber auch die Meggersschen Werte gegenüber den Normalenmessungen von Burns.

Da die Eisenmessungen auf drei Platten vorgenommen wurden, ist die Genauigkeit etwa $\pm$ 0,005 Å.

Die Intensität der einzelnen Linien wurde in der üblichen Weise von meiner willkürlichen Skale 1 bis 10 geschätzt, und zwar nach einer Platte mittlerer Belichtungszeit.

Beim Vergleich meiner Messungen mit denen von Meggers und Burns zeigte sich, daß ich einige Linien der Intensität 0 oder 1 gemessen habe, die die beiden oben genannten Untersuchungen nicht enthalten. Von den wenigen von Burns allein angegebenen Linien, ebenfalls der Intensität 1, konnte ich auf meinen Platten nur unterhalb 7800 einige finden, so daß es zweifelhaft sein dürfte, ob die oberhalb 8000 von Burns gemessenen und weder von mir noch von Meggers gefundenen Linien wirklich Eisenlinien sind.

Alle übrigen Messungen von Wellenlängen wurden gegen ausgesucht gute, der Gruppe a und b und der Klasse I und II in Kaysers Handbuch, Band VII, angehörige Eisennormalen (violette), also nach der Koinzidenzmethode gemessen. Die Genauigkeit der Messung der fast durchweg diffusen Linien ohne eigentliches Intensitätsmaximum ist naturgemäß nicht sehr groß. Der mittlere Fehler des Mittelwertes beträgt $\pm$ 0,015 Å, der wahrscheinliche $\pm$ 0,01 Å. Für die Bandenkanten, die an sich nicht genau definiert sind, beträgt der wahrscheinliche Fehler $\pm$ 0,02 Å.

* Die eingeklammerten Zahlen weisen auf die entsprechenden Nummern im Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin.

A. Linienspektren.

Eisen.

λ Å		Int.	Burns Interf.	Burns Gitter	Meggers und Kiess	ν im Vakuum	Bezeichnung nach Laporte	Multiplett Nr.
7038	250	3	257	271	23	14204,17	$\bar{d}_1^3 - \bar{f}_1^3$	45 b
68	423	3	421	422	42	14143,53		
90	415	3	416	417	41	14099,64	$\bar{d}_0^3 - \bar{f}_1^3$	45 b
7130	956	3	958	956	96	14019,48	$\bar{d}_1^3 - \bar{f}_2^3$	45 b
32	996	1		999	98	14015,49		
64	481	5	481	480	49	13953,90	$\bar{d}_2^3 - \bar{f}_3^3$	45 b
81	228	1	22	22	20	13921,36		
87	346	5	328	349	36	13909,51	$\bar{d}_4^3 - \bar{f}_5^3$	45 b
7207	154	1		123		13871,29		
07	428	5	431	430	41	13870,76	$\bar{d}_3^3 - \bar{f}_4^3$	45 b
19	705	4		698	70	13847,17		
21	228	3		22	23	13844,25		
23	680	6	677	678	66	13839,55		
28	714	2			69	13829,92		
39	908	4	914	904	88	13808,53		
44	884	2*u*		86	83	13799,05		
54	648	2		649	62	13780,47		
61	046	1				13768,33		
61	57	3*u*		54	51	13767,46		
82	382	2*u*		39	43	13727,99		
84	848	4		853	83	13723,35		
85	272	1*u*		286		13722,55		
88	783	5		782	79	13715,94	$f_4^3 - \bar{f}_3^3$	45 a
93	086	4	093	091	01	13707,85	$f_3^3 - \bar{f}_2^3$	45 a
95	006	1*d*		00	02	13704,24		
7306	618	3		61	60	13682,46	$f_5^3 - \bar{f}_4^3$	45 a
07	953	4		957	95	13679,96		
11	118	6		112	13	13674,04	$f_1^3 - \bar{f}_0^3$	45 a
20	728	3*u*		72	72	13656,09		
51	168	1*u*		160		13599,54		
51	546	2*u*		56	42	13598,84		
53	522	1*u*		528	50	13595,19		
64	020	1*u*			3,96	13575,81		
82	938	1*u*		99	89	13541,02		
86	390	1*d*		402	41	13534,69		
88	570	3*u*				13530,81		
89	433	7	437	432	43	13529,12	$f_1^3 - \bar{f}_1^3$	45 a
7401	724	3		707	71	13506,66		
11	192	10	192	196	21	13489,40	$f_2^3 - \bar{f}_2^3$	45 a
21	664	1			60	13470,37		

λ Å		Int.	Burns Interf.	Burns Gitter	Meggers und Kiess	ν im Vakuum	Bezeichnung nach Laporte	Multiplett Nr.
7440	972	3		98	1,05	13435,40		
43	028	3		022	05	13431,70		
45	778	7	781	783	80	13426,75	$f^2_3 - \bar{f}^2_3$	45 a
47	416	1	3	43	40	13423,79		
61	554	2	2	534	55	13399,35		
95	108	10	106	099	12	13338,37	$f^2_4 - \bar{f}^2_4$	45 a
7507	292	2		31	32	13316,72		
11	055	10	054	059	09	13310,05	$f^2_5 - \bar{f}^2_5$	45 a
31		5	192	181	20			
46		2		173	18			
68	934	4	929	932	94	13208,26	$f^2_2 - \bar{f}^2_3$	45 a
Ba 83	814	4		803	81	13182,35		
86	055	8		060	08	13178,46		
7605	556	1*u*			32	13144,67		
20	548	3		531	54	13118,81		
53	776	2			80	13062,23		
61	226	3		24	24	13049,15	$f^2_3 - \bar{f}^2_4$	45 a
64	304	6	304	303	31	13043,91		
7710	404	4		40	40	12965,93	$f^2_4 - \bar{f}^2_5$	45 a
23	234	2			20	12944,39		
48	290	5	285	289	30	12902,53		
71	971	3*u*		99		12863,21		
80	598	5	597	594	62	12848,97		
7832	242	5		243	24	12764,32		
7937	182	8	182	182	19	12594,46	$\bar{g}^1_5 - \bar{f}^2_4$	46
41	14	1			09	12589,10		
45	889	8	889	889	91	12581,67		
94	52	1			48	12505,14		
98	988	5	986	98	9,00	12498,15	$\bar{g}^1_4 - \bar{f}^2_3$	46
8028	352	1		37	31	12452,44		
46	083	5	087	088	08	12425,00	$\bar{g}^1_3 - \bar{f}^2_2$	46
47	630	1			60	12422,61		
75	17	1			13	12380,24		
80	64	1			62	12371,86		
85		5	219	220	19	12364,85	$\bar{g}^1_2 - \bar{f}^2_1$	46
96	907	1			85	12347,00		
8145	502	1			47	12273,32		
86	85	1			80	12211,37		
98	98	3		9,00	95	12293,29		
8207	792	2		85	75	12180,21	$\bar{g}^1_2 - \bar{f}^2_2$	46
20	422	8	422	42	41	12161,49	$\bar{g}^1_6 - \bar{f}^2_5$	46
32	371	3		36	33	12143,88	$\bar{g}^1_3 - \bar{f}^2_3$	46

λ Å		Int.	Burns Interf.	Burns Gitter	Meggers und Kiess	ν im Vakuum	Bezeichnung nach Laporte	Multiplett Nr.
8239	165	1			09	12133,72		
48	19	3		16	09	12120,54	$\bar{g}^1_4 - \bar{f}^2_4$	46
74	33	1			28	12082,25		
75	943	1			91	12079,90		
93	559	2			47	12054,24		
8315	987	1				12021,73		
20	30	0				12015,50		
22	45	0				12012,40		
24	60	0				12009,29		
27	080	10	080	080	04	12005,72	$\bar{p}_3 - p^1_1$	37 a
31	960	5		2,01	94	11998,68	$\bar{G}^1_5 - \bar{f}^2_4$	45 c
38	195	1				11989,71		
39	447	3			41	11987,89	$\bar{G}^1_4 - \bar{f}^2_3$	45 c
58	57	1				11960,49		
60	15	1				11958,22		
60	837	2			79	11957,24	$\bar{G}^1_3 - \bar{f}^2_2$	45 c
65	667	2			61	11950,34		
87	785	10	785	785	74	11918,82	$\bar{p}_3 - p^1_2$	37 a
98	97	0			27	11902,95		
8401	45	1			42	11899,44	$\bar{g}^1_2 - \bar{f}^2_3$	46
22	98	1			95	11869,02		
24	187	1			14	11868,73		
39	607	2			58	11845,64		
46	38	1				11836,17		
68	427	8	427	427	35	11805,32	$\bar{p}_1 - p^1_1$	37 a
71	78	1			75	11800,66		
97	02	1			00	11765,60	$\bar{g}^1_3 - \bar{f}^2_4$	46
8514	086	3		11	01	11742,02	$\bar{p}_2 - p^1_2$	37 a
15	134	2			08	11740,58		
26	685	1			66	11726,05		
62	17	1				11676,08		
69	76	1				11665,74		
71	84	1				11662,91		
82	299	2			20	11648,69		
93	01	1			2,97	11634,17		
98	86	1			79	11626,26	$\bar{G}^1_5 - \bar{f}^2_5$	45 c
8611	837	2			73	11608,74		
21	63	1			155	11595,56		
61	920	8	920	920	85	11541,62	$\bar{p}_1 - \bar{p}^1_2$	37 a
74	772	1			69	11524,52		
77	07	0				11521,45		
88	640	8	640	640	58	11506,12	$\bar{p}_3 - p^1_3$	37 a

λ Å		Int.	Burns Interf.	Burns Gitter	Meggers und Kiess	ν im Vakuum	Bezeichnung nach Laporte	Multiplett Nr.
8699	45	1			43	11491,83		
8710	404	1			28	11477,37		
57	21	2			12	11416,03		
64	005	2			3,97	11407,18		
93	389	2			37	11369,06		
8824	254	5	254	254	18	11329,30	$\bar{p}_2 - p_3^1$	37 a
38	468	1			35	11311,07		
66	982	1			94	11274,70		

Die vorstehende Tabelle enthält in der ersten Spalte die von mir gemessenen Wellenlängen in internationalen Å. In der folgenden Spalte steht die geschätzte Intensität. Dabei bedeutet *d*, daß die Linie diffus, und *u*, daß sie unscharf war. Es folgen dann in den drei nächsten Spalten zum Vergleich die Messungen von Burns und Meggers, schließlich die nach den Schwingungszahlen von H. Kayser errechneten Frequenzen im Vakuum. Die beiden nächsten Spalten beziehen sich auf die Einordnung von Laporte.

Zur Erzeugung der Spektren der untersuchten Erdalkalien wurden immer die Halogenverbindungen benutzt. Die positive Elektrode bestand aus einer ausgebohrten Dochtkohle, in die das mit Kohlepulver vermischte Salz hineingebracht wurde. Als negative Elektrode benutzte ich eine gewöhnliche Homogenkohle. Der Bogen wurde mit 135 Volt und 3 bis 5 Amp. betrieben und brannte dabei gleichmäßig ruhig während mehrerer Stunden. Ab und zu wurde in den positiven Krater neues Salz, mit Kohlepulver gemischt, nachgefüllt.

Strontium. (Verunreinigung: Natrium.) Die Strontiumplatten zeigen auch bei einer Belichtungszeit von 7 bis 8 Stunden nicht die von Eder angegebenen Linien λ 8195,14 und 8183,58. Vielmehr glaube ich, wie auch Meyer vermutet, daß es sich hierbei um Verunreinigungen handelte. Ich finde auf meinen Platten die Natriumlinien, deren Werte auch mit denen von Meissner übereinstimmen, natürlich innerhalb der Fehlergrenze. Sie gehören der diffusen Nebenserie an und stellen das Grundglied des Dublettsystems dar.

λ Å		Int.	Meissner	Eder	Meyer	Bezeichnung
8183	31	4	31	35	3,4	$2\,^2P_2 - 3\,^2D_{2,3}$
8194	91	6	94	92	5,1	$2\,^2P_1 - 3\,^2D_{2,3}$

Calcium. Die Calciumlinien wurden auf sämtlichen Platten als Verunreinigungen vorgefunden und immer zur Kontrolle mitgemessen. Die gemittelten Werte zeigen gute Übereinstimmnng mit den von Meissner angegebenen Werten. Sie gehören der ersten oder diffusen Nebenserie an und sind das Grundglied des Dublettsystems.

λ Å		Int.	Meissner	Eder	Meyer	Bezeichnung
8498	02	8	02	11	7,8	$2\ ^2P_2 - 3\ ^2D_2$
8542	10	10	25	25	1,8	$2\ ^2P_2 - 3\ ^2D_3$
8662	12	8	12	—	,0	$2\ ^2P_1 - 3\ ^2D_2$

Magnesium. Auf den Magnesiumplatten fand ich nur die Linie λ 8806 mit der Intensität 4. Die bei Kayser angegebene Linie λ 8929 mit der Intensität 2 konnte ich, obwohl 6 bis 7 Stunden belichtet wurde, nicht auf meinen Platten finden. λ 8806 ist das Grundglied des Singulettsystems der ersten Nebenserie.

λ Å		Int.	Kayser, Tab.	Meggers	Bezeichnung
8806	79	4	75	—	$2\ ^1P_1 - 3\ ^1D_2$

Barium. Die Bariumlinien konnten nur auf einer Platte ausgemessen werden, da bei längerer Belichtung das Bandenspektrum des $BaCl_2$ erschien, das fast einen kontinuierlichen Untergrund bildete, in dem die Linien nur schwer festzustellen waren.

λ Å		Int.	Meggers	Eder	George	Burns	Bezeichnung nach Russell u. Saunders (25)	
7780	48	10	49	50	503	500	$1\,d_2 - 1\,f''_3$	—
7839	56	2	56	56	579	576	$3\,F - q_{1,2}$	—
7905	79	10	80	77	771	774	—	$2^3S_1 - 3^3P_2$
7911	34	8	36	35	325	338	—	$2\,^1S_0 - 3^3P_1$
8120	51	1	44	—	—	—	—	—
8147	72	1	75	—	—	—	—	—
8161	58	1	55	—	—	—	—	—
8210	28	5	28	33	32	—	$1\,D - W$	—
8285	05	1	4,92	—	—	—	—	—
8514	24	1	23	—	—	—	—	—
8559	98	10	90	98	—	—	$1\,D - x$	—
8567	49	1	53	—	—	—	—	—
8581	98	1	2,04	—	—	—	—	—
8654	07	2	02	—	—	—	$1\,D - 1f''$	—
8860	98	1	96	—	—	—	$1\,p_2 - 1\,p_{\frac{1}{2}}$	—
8915	00	1	4,96	—	—	—	$1\,p_3 - 1\,p_{\frac{1}{2}}$	—

Lanthan. Die Lanthanaufnahmen wurden mit Lanthanammoniumnitrat gemacht. Unter meinen angegebenen Linien sind zwei mit der Intensität 6 und 4, die nicht in Kaysers Tabellen enthalten sind. Da ich sie auf beiden Platten vorfand, habe ich sie, als dem Lanthan-

spektrum angehörig, in meine Angaben aufgenommen. Sie können einem anderen Element angehören.

λ Å		Int.	Kayser, Tab.	Meggers	Bezeichnung nach Goudsmit (26)
8247	43	6	—		
8257	46	1	—		
8323	28	1	—		
8324	688	10	69		
8346	52	10	55		
8370	85	1	—		
8476	47	4	—		
8545	414	6	43		
8674	38	3	38		
8748	42	3	42		

B. Bandenspektren.

Lanthanoxyd. Von den Lanthanbanden, die dem LaO zuzuschreiben sind, wurden die Kanten von vier Bandengruppen ausgemessen. Die Kanten der sämtlich nach Rot abschattierten Banden bestehen aus Doppellinien. Die Gruppe bei λ 7910 stellt die ($n' = 0$, $n'' = 0$)-Diagonale dar. Diese Kanten sind bei weitem die intensivsten. Die dazugehörige Diagonale ($n' = 0$, $n'' = 1$) liegt bei λ 8453 usw. R. Mecke (27) gibt für dieses System die Formel an:

$$\nu = 12638{,}4 + (759{,}8\,n' - 2{,}22\,n'^2) - (814{,}4\,n'' - 2{,}18\,n''^2).$$

I. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum	λ Å		Int.	ν im Vakuum
0, 0	7910	19	5	12 638,45	7910	54	5	12 637,89
1, 1	7944	61	5	12 583,70	7944	95	5	12 583,16
2, 2	7979	35	5	12 528,91	7979	70	5	12 528,36
3, 3	8014	43	4	12 474,07	8014	79	4	12 473,50
4, 4	8049	92	4	12 419,07	8050	26	4	12 418,55
5, 5	8085	75	4	12 364,04	8086	09	4	12 363,52
6, 6	8121	87	3	12 309,05	8122	24	3	12 308,49
7, 7	8158	76	3	12 253,40	8159	10	3	12 252,89
8, 8	8195	60	2	12 198,32	8196	00	2	12 197,72
9, 9	—	—	2	—	8232	94	2	12 142,99

II. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum	λ Å		Int.	ν im Vakuum
0, 1	8453	41	2	11 826,30	8453	74	2	11 825,84
1, 2	8489	63	2	11 775,84	8489	99	2	11 775,34
2, 3	8526	22	2	11 725,31	8526	62	2	11 724,76
3, 4	8564	03	2	11 673,58	8564	37	2	11 673,08
4, 5	8600	46	2	11 624,10	8600	81	2	11 623,62
5, 6	8638	13	2	11 573,40	8638	46	2	11 572,96
6, 7	8676	48	1	11 522,25	—	—	—	—

Ferner wurde eine Bandengruppe als ($n' = 0$, $n'' = 0$)-Diagonale festgestellt bei λ 7876. Auch diese Kanten sind Doppellinien; bei ihnen konnte aber nur wegen der Übereinanderlagerungen die erste Komponente gemessen werden. Die Diagonale, die ($n' = 0$, $n'' = 1$) usw. entspricht, liegt bei λ 8405. Für diese Gruppe gibt Mecke die Formel an:

$$\nu = 12691{,}4 + (743{,}7\,n' - 1{,}8\,n'^2) - (800{,}0\,n'' - 1{,}8\,n''^2).$$

In beiden Fällen verhalten sich die Intensitäten der (0, 0)-Diagonale zur (0, 1)-Diagonale wie 5:1.

III. Gruppe.

n', n''	λ Å		Intensität	ν im Vakuum
0, 0	7876	87	4	12 691,91
1, 1	7912	28	4	12 635,11
2, 2	7947	66	4	12 578,87
3, 3	7983	31	4	12 522,69
4, 4	8019	48	3	12 466,21
5, 5	8055	79	3	12 410,02
6, 6	8092	77	2	12 353,31
7, 7	8129	41	2	12 297,64

IV. Gruppe.

n', n''	λ Å		Intensität	ν im Vakuum
0, 1	8405	90	1	11 893,15
1, 2	8443	32	1	11 840,43
2, 3	8476	59	1	11 793,96
3, 4	8519	01	1	11 735,23
4, 5	8557	21	1	11 682,84
5, 6	8595	83	0	11 630,36

Bariumfluorid. Die gemessenen 64 Kanten des Bariumfluoridspektrums gehören zu acht Bandengruppen, die zu je zwei zusammengehörig die ($n' = 0$, $n'' = 0$)- und ($n' = 1$, $n'' = 0$)-Diagonalen von vier Kantenschemata bilden.

I. Gruppe.

n', n''	λ Å		Intensität	ν im Vakuum
0, 0	8137	07	4	12 286,06
1, 1	8158	70	3	12 253,49
2, 2	8180	49	3	12 220,85
3, 3	8202	39	2	12 188,22
4, 4	8224	56	2	12 155,36
5, 5	8246	13	2	12 123,57
6, 6	8269	24	2	12 089,69
7, 7	8292	12	2	12 056,33

II. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
1, 0	7848	11	0	12 738,42
2, 1	7872	86	1	12 699,99
3, 2	7895	10	2	12 662,61
4, 3	7917	39	2	12 626,96
5, 4	7939	83	2	12 591,27
6, 5	7962	45	2	12 555,49
7, 6	7985	10	2	12 519,85
8, 7	8008	20	2	12 483,95

Die Kantenformel lautet:

$$\nu = 12\,286{,}06 + (452{,}464\,n' - 1{,}8767\,n'^2 + 0{,}015\,n'^3) - (484{,}93\,n'' - 1{,}73\,n''^2 + 0{,}017\,n''^3).$$

III. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
0, 0	8151	08	4	12 264,95
1, 1	8172	35	4	12 233,02
2, 2	8193	78	3	12 202,52
3, 3	8215	33	3	12 169,02
4, 4	8237	08	3	12 136,89
5, 5	8259	05	2	12 104,61
6, 6	8281	19	2	12 072,24
7, 7	8303	32	2	12 040,07
8, 8	8325	08	2	12 007,66

IV. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
1, 0	7862	79	1	12 714,75
2, 1	7885	11	1	12 678,65
3, 2	7907	67	2	12 642,47
4, 3	7930	33	2	12 606,35
5, 4	7953	18	2	12 570,13
6, 5	7976	13	2	12 533,96
7, 6	7999	29	2	12 497,68
8, 7	8022	58	2	12 461,39
9, 8	8045	94	2	12 425,21

Die Kantenformel lautet:

$$\nu = 12\,264{,}95 + (452{,}464\,n' - 1{,}8767\,n'^2 + 0{,}015\,n'^3) - (484{,}93\,n'' - 1{,}73\,n''^2 + 0{,}017\,n''^3).$$

Der Elektronenterm des Anfangszustandes ist derselbe, den R. C. Johnson (15) als $2\,^2S$ angibt. Das erste Schwingungsquant beträgt 452,464.

Kantenschema zu I und II.

n'	$n''=0$		1		2		3		4		5		6		7
0	12286,06														
	452,36														
1	12738,42	*484,93*	12253,49												
			446,50												
2			12699,99	*479,14*	12220,85										
					441,76										
3					12662,61	*474,39*	12188,22								
							438,74								
4							12626,96	*471,30*	12155,36						
									435,91						
5									12591,27	*467,70*	12123,57				
											431,92				
6											12555,49	*466,40*	12089,69		
													430,76		
7													12519,85	*463,32*	12056,33
															427,62
8															12483,95

Kantenschema zu III und IV.

n'	$n''=0$		1		2		3		4		5		6		7		8
0	12264,95																
	449,81																
1	12714,75	*481,73*	12233,02														
			446,63														
2			12678,65	*476,14*	12202,52												
					439,96												
3					12642,47	*473,46*	12169,02										
							437,33										
4							12606,35	*469,46*	12136,89								
									433,24								
5									12570,13	*466,52*	12104,61						
											429,35						
6											12533,96	*461,72*	12072,24				
													426,44				
7													12497,68	*457,61*	12040,07		
															421,32		
8															12461,39	*453,73*	12007,66
																	417,55
9																	12425,21

Der Elektronenterm des Endzustandes ist ein neu gefundener Term ^2X, dessen erstes Schwingungsquant $\omega_0 = 484{,}93$ ist. Die Kombinationsbande entspricht dem Übergang $^2X - 2\,^2S$.

Ferner wurde eine Interkombinationsbande der von Johnson angegebenen Terme $2\,^2S - 3\,^2D_2$ gemessen und eingeordnet. Die ($n' = 0$, $n'' = 0$)-Diagonalen liegen bei λ 8571 und 8618 und die ($n' = 1$, $n'' = 0$)-Diagonalen liegen bei λ 8269 und 8309.

V. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
0, 0	8571	54	3	11 663,31
1, 1	8595	62	2	11 630,63
2, 2	8619	16	2	11 598,87
3, 3	8643	49	2	11 566,13
4, 4	8667	37	1	11 534,36
5, 5	8690	33	1	11 503,88
6, 6	8713	34	2	11 473,50
7, 7	8737	75	2	11 441,45

VI. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
1, 0	8269	24	2	12 089,69
2, 1	8292	98	2	12 055,08
3, 2	8317	58	2	12 019,43
4, 3	8342	35	2	11 983,74
5, 4	8367	38	2	11 947,89
6, 5	8392	45	2	11 912,20
7, 6	8417	18	2	11 877,20
8, 7	8442	00	2	11 841,02

Die Kantenformel lautet:

$$\nu = 11\,663{,}31 + (423{,}133\,n' - 2{,}108\,n'^2 - 0{,}1166\,n'^3) - \left(457{,}189\,n'' - 1{,}872\,n''^2 - \begin{Bmatrix} 0{,}0166 \\ 0{,}0137 \end{Bmatrix} n''^3\right).$$

VII. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
0, 0	8618	79	2	11 599,37
1, 1	8641	83	1	11 568,45
2, 2	8665	70	2	11 536,58
3, 3	8689	55	2	11 504,92
4, 4	8712	13	2	11 475,10
5, 5	8737	70	2	11 441,52

Kantenschema zu V und VI.

n'	$n''=0$	1	2	3	4	5	6	7
0	11 663,31							
	426,38							
1	12 089,69 *459,06*	11 630,63						
		424,25						
2		12 055,08 *456,21*	11 598,87					
			420,55					
3			12 019,43 *453,29*	11 566,13				
				417,61				
4				11 983,74 *449,38*	11 534,36			
					413,53			
5					11 947,89 *444,01*	11 503,88		
						408,32		
6						11 912,20 *438,70*	11 473,50	
							403,70	
7							11 877,20 *435,75*	11 441,45
								399,57
8								11 841,02

Kantenschema zu VII und VIII.

n'	$n''=0$	1	2	3	4	5	6
0	11 599,37						
	431,22						
1	12 030,59 *462,14*	11 568,45					
		427,69					
2		11 995,14 *458,56*	11 536,58				
			424,52				
3			11 961,10 *454,76*	11 504,92			
				419,57			
4				11 924,49 *449,39*	11 475,10		
					413,61		
5					11 888,71 *447,19*	11 441,52	
						410,86	
6						11 852,38	
7							11 816,15

VIII. Gruppe.

n', n''	λ Å		Int.	ν im Vakuum
1, 0	8309	86	2	12 030,59
2, 1	8334	42	2	11 995,14
3, 2	8358	14	2	11 961,10
4, 3	8383	81	2	11 924,49
5, 4	8409	03	2	11 888,71
6, 5	8434	80	2	11 852,38
7, 6	8460	67	2	11 816,15

Die Kantenformel lautet:

$$\nu = 11\,599{,}37 + (423{,}133\,n' - 2{,}108\,n'^2 - 0{,}1166\,n'^3) - \left(457{,}189\,n'' - 1{,}872\,n''^2 - \begin{Bmatrix}0{,}0166\\0{,}0137\end{Bmatrix} n''^3\right).$$

Calciumbanden ($CaCl_2$, CaF_2). Die mit $CaCl_2CaF_2$ und CaB_2 aufgenommenen Spektren zeigen vollkommene Übereinstimmung. Neben wenigen sehr intensiven Linien treten drei vollkommen aufgelöste Banden auf, deren Kanten bei λ 7715, 8152, 8652 liegen. Der ersten Kante ist noch eine Bande mit sehr schwacher Intensität vorgelagert. Ihre Kante liegt bei λ 7695. Wie die Tabelle zeigt, sind die drei intensiveren Kanten schon von Meyer gemessen worden. Er gibt auch in derselben Arbeit einige ausgemessene Bandenlinien an. Eine Ausmessung sämtlicher Linien und ihre Einordnung soll später von anderer Seite erfolgen. Jedenfalls liegt der Verdacht nahe, daß diese Banden dem Calciumhydrid zuzuschreiben sind.

λ Å		Int.	Meyer	ν im Vakuum
7695	35	0	—	12 991,29
7702	61	1	—	12 979,05
7715	46	3	7716,8	12 957,43
8152	89	5	8153	12 262,23
8652	16	3	8651	11 554,64

Strontiumbanden ($SrCl_2$, SrF_2, SrB_2). Es wurden Aufnahmen gemacht mit $SrCl_2$, SrF_2 und SrB_2. Auf allen drei Platten erschien, allerdings mit größter Intensität bei den Aufnahmen mit $SrCl_2$, dasselbe Spektrum, das aus drei Banden mit vollkommen aufgelösten Rotationslinien besteht. Man kann mit bloßem Auge erkennen, wo die Nullinie fehlt und wie die einzelnen (P, Q, R) Zweige verlaufen. Wegen der großen Einfachheit des Spektrums liegt die Vermutung nahe, daß es einer Strontiumhydridverbindung angehört. Auch hier soll in einer späteren

Untersuchung die genaue Ausmessung und Analyse der einzelnen Rotationen erfolgen. Die nachfolgende Tabelle enthält die ausgemessenen Kanten.

λ Å		Intensität	Meyer	ν im Vakuum
7860	83	0	—	12 717,81
7882	29	1	7883	12 683,18
7905	49	1	—	12 645,96
8257	73	2	8258	12 106,54
8699	93	1	—	11 491,19

Magnesiumbanden ($MgCl_2$). Die Magnesiumaufnahmen, die mit $MgCl_2$ gemacht wurden, ergaben ein sehr schönes aufgelöstes Bandenspektrum, dessen Kanten λ 7872, 7894 sofort auffallen. Auf einer vierfachen Vergrößerung von dieser Platte gelang es ohne viel Mühe, zwei weitere Kanten bei λ 8067, 8089 festzustellen. Da bei zahlreichen späteren Aufnahmen im Ultrarot dieses Bandenspektrum immer wieder auftrat, auch wenn gar nicht mit $MgCl_2$ gearbeitet wurde, sondern z. B. mit Effektkohlen, so wäre es möglich, daß dieses Spektrum irgendeiner anderen Verbindung angehört. Auch hier soll noch eine weitere Untersuchung die Einordnung bringen und diese Frage klären.

λ Å		Intensität	ν im Vakuum
7872	69	2	12 698,65
7894	07	1	12 664,26
8067	26	1	12 492,47
8089	56	1	12 358,27

Zusammenfassung.

Es wurden mit einem Gitter großer Dispersion Aufnahmen gemacht in der Gegend 7000 bis 9000 Å und ausgemessen. Dabei wurden einige neue Eisenlinien der Intensität 1 gefunden. Außerdem wurden neue Calcium-, Strontium-, Magnesium- sowie Bariumbanden gefunden. Letztere wurden eingeordnet und festgestellt als Kombination zwischen einem neu gefundenen ^2X-Term und dem von R. C. Johnson angegebenen $2\,^2S$-Term. Ferner wurde eine Interkombinationsbande $2\,^2S - 3\,^2D_2$ gemessen. Ferner wurden vier neue Bandensysteme des Lanthanoxyds gemessen.

Mein Dank gilt den Herren Prof. Konen und Dr. Lueg für Anregung und Förderung, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Benutzung ihr gehörender Apparate.

Literaturverzeichnis.

1) L. Geiger, Ann. d. Phys. (4) **39**, 752, 1912.
2) H. Kayser und H. Konen, Handbuch der Spektroskopie. VII.
3) K. Burns, ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 207, 1913; **13**, 235, 1914.
4) K. Burns, C. R. **156**, 1611, 1913; Journ. de phys. (5) **3**, 457, 1913.
5) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 324, 1918.
6) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Scient. Pap. Bur. Stand. **19**, 273, 1924.
7) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. (4) **50**, 713, 1916.
8) C. H. F. Meyer, Astrophys. Journ. **45**, 93, 1917.
9) E. Lorenser, Beiträge zur Kenntnis der Bogenspektren der Erdalkalien. Diss. Tübingen, 1913.
10) H. George, ZS. f. wiss. Photogr. **12**, 237, 1913.
11) W. F. Meggers und C. C. Kiess, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 312, 1918.
12) J. M. Eder, Wien. Ber. **123** [2a], 2289, 1915.
13) Ch. M. Olmsted, ZS. f. wiss. Photogr. **4**, 8, 1906, Nr. 8/9.
14) S. Datta, Roy. Soc. Proc. (A) **99**, 436, 1921.
15) R. C. Johnson, Proc. Roy. Soc. (A) **122**, 1929.
16) R. Fowler, Monthl. Not. **67**, 530, 1909.
17) Ch. Olmsted, Astrophys. Journ. **27**, 66, 1908.
18) A. Eagle, Astrophys. Journ. **30**, 231, 1909.
19) W. W. Watson und Ph. Rudnick, Astrophys. Journ. **63**, 20, 1926.
20) E. Hulthén, Phys. Rev. **29**, 97, 1927.
21) R. S. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.
22) M. Dundon, L. Schoen und S. Briggs, Journ. Opt. Soc. Amer. **12**, 397, 1926.
23) Photographische Rundschau, Heft 2, Januar 1927, S. 30.
24) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924 und **26**, 1, 1924.
25) H. N. Russell und F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61**, 38, 1926.
26) S. Goudsmit, Determination of the terms in the La-spektrum. Proc. Amst. Acad. **28**, 1925 und Naturwiss. **12**, 851, 1924.
27) R. Mecke, Die Naturwiss. **17**, 86, 1929, Nr. 5.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Bonn.)

Sekundärnormalen im Bereiche des Eisenbogenspektrums λ 3600 bis 3000.

Von **H. Pressentin** in Bonn.

(Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Beschreibung der Versuche zur Erzielung brauchbarer Interferenzen im genannten Gebiet und erste Messungen.

Vorliegende Arbeit stellt einen Versuch dar, das System der sekundären Wellenlängennormalen auch auf den ultravioletten Teil des Eisenbogenspektrums auszudehnen, gemäß dem Vorschlag der Int. Astron. Union vom Jahre 1922. Die Bestimmung von Sekundärnormalen im ultravioletten Teile des Eisenspektrums ist nicht neu. Sie wurde zum ersten Male von Fabry und Buisson (1)* auf interferometrischem Wege im Jahre 1908 durchgeführt. Die Messungen wurden bis 2300 Å ausgedehnt, stellten sich jedoch später als fehlerhaft heraus. Infolgedessen publizierte K. Burns (2a) 1915 eine Arbeit, die ausführliches Material von Eisennormalen in dem Bereich 2800 bis 3700 Å brachte. Das Problem der Bestimmung von Sekundärnormalen, das darauf von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen wurde, ergab bald eine Fülle von Diskrepanzen, die keineswegs auf Ungenauigkeit der Messungen zurückgeführt werden konnte. Die Vermutung lag nahe, daß die Eisenlinien, wenn überhaupt, nur unter gewissen Bedingungen reproduzierbar seien. Eine Aufgabe der im Jahre 1919 gegründeten Int. Astron. Union (3) war es deshalb, die notwendige Erweiterung und Verbesserung des Systems der Sekundärnormalen auf eine festere Basis zu stellen. Als internationale Normalenlichtquelle für Messungen im Eisenspektrum sollte nunmehr ausschließlich der Pfundbogen (4a) benutzt werden, außerdem nur eine zentrale Zone von etwa 1 mm Breite des mit 12 mm Bogenlänge brennenden Eisenbogens zur Verwendung kommen. Diese Festsetzungen leiteten eine neue Periode der Interferenzspektroskopie ein. Es zeigte sich, daß die für Sekundärnormalenmessungen in Frage kommenden Eisenlinien des sichtbaren Spektrums mit ganz geringen Ausnahmen durchaus als reproduzierbar gelten können. Inwieweit dies bei den ultravioletten Eisenlinien zutrifft, wird

* Die eingeklammerten Zahlen weisen auf die entsprechenden Nummern im Literaturverzeichnis am Ende der Arbeit hin.

später zu diskutieren sein. Es möge noch erwähnt werden, daß die einzigen Neumessungen im ultravioletten Eisenspektrum, die auf den 1922 von der Int. Atron. Union vereinbarten Beschlüssen basieren, von amerikanischer Seite gemacht worden sind (4 b, c). Über die Schwierigkeiten der Messungen unterhalb 3300 Å bei Beachtung der internationalen Bedingungen wird noch berichtet werden.

Eine genaue Beschreibung der für Sekundärnormalenmessungen notwendigen Apparatur findet sich in der ausführlichen Arbeit von P. Wallerath (5). Es sei deshalb, auch was die Interferenzmethode an sich angeht, auf diese Arbeit verwiesen.

Den Untersuchungen im Ultravioletten entsprechend bestehen sämtliche Linsen, bis auf den Flußspat-Achromaten, ebenso wie die Interferometerplatten aus Quarz. An Stelle des totalreflektierenden Glasprismas wurde ein kleiner Zeiss-Planspiegel aus Gittermetall benutzt. Es wurde große Sorgfalt darauf verwandt, sämtliche Apparateteile möglichst solide zu montieren. Gitter, Hohlspiegel und Kamera ruhen auf $35 \times 35\,\mathrm{cm}^2$-Eisenplatten von 2,5 cm Dicke und sind mittels Zahnradgetriebes grob verstellbar. Außerdem ermöglicht je ein Getriebe eine Feineinstellung in Längs- und Querrichtung. Die Brennweite wurde zu $99{,}8 \pm 0{,}1$ cm bestimmt. Um sicher zu sein, daß die Brennebene des Hohlspiegels mit der Spaltebene zusammenfiel, wurde mittels eines auf unendlich eingestellten Fernrohrs das vom Spiegel reflektierte Strahlenbündel auf Parallelität geprüft. Der bei jedem Hohlspiegel und Konkavgitter auftretende Astigmatismus ließ sich durch Feinjustierung weitgehend beseitigen, so daß die Spektrallinien praktisch stigmatisch abgebildet wurden.

Für Messungen im Sichtbaren benutzt man bekanntlich beim Fabry-Perotschen (6) Platteninterferometer zur Erzeugung der Interferenzringe halbdurchlässige Silberspiegel. Da die Reflexionsfähigkeit des Silbers nach dem kurzwelligen Teil des Spektrums hin jedoch stark abnimmt, ist man bei Untersuchungen im Ultraviolett gezwungen, Substanzen mit möglichst hohem Reflexionskoeffizienten für kurzwelliges Licht zu verwenden. Silicium, Chrom, daneben Zink, wären vielleicht das geeignetste Material. Nickel ist noch einigermaßen brauchbar (7).

Da Zink und vor allem Silicium indes inhomogene Niederschläge liefern, habe ich mich darauf beschränkt, nur Nickelspiegel zu benutzen. Es wurde zunächst kathodische Zerstäubung angewendet. Reines Nickel in Plattenform lieferte die Firma Heraeus, Hanau a. Main. Die Kathode wurde kreisförmig ausgebildet (Radius $r = 3{,}7$ cm). Eine genaue Be-

schreibung und schematische Darstellung der Zerstäubungsapparatur erübrigt sich, da in letzter Zeit verschiedene Arbeiten erschienen sind, die ausführlich über im Prinzip mit der meinigen übereinstimmende Versuchsanordnungen berichten (8, 9, 10).

Das maximale Reflexionsvermögen der auf den Interferometerplatten niedergeschlagenen Metallschicht läßt sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen erreichen. Zunächst ist das Hauptaugenmerk darauf zu richten, daß eine Oxydation der Kathode, die bei Gegenwart von Sauerstoff infolge der allmählichen Erwärmung der Kathode ständig auftritt, während des Zerstäubungsprozesses vermieden wird. Man füllt deshalb das Zerstäubungsgefäß zweckmäßig mit reinem Wasserstoff oder einem anderen, dem betreffenden Metall gegenüber indifferenten Gase.

Halbdurchlässige Nickelspiegel von hoher Reflexionsfähigkeit sehen in der Durchsicht braun aus. Diese Farbe ist ein Kriterium für die Güte der Zerstäubungsschicht, denn beim Vorhandensein von Fettdämpfen bzw. kathodischen Oxydschichten zeigt der fertige Spiegel ein schmutziges blaugraues Aussehen. Erwähnenswert ist vielleicht noch die Tatsache, daß die Nickelkathode bei Erzielung guter Resultate nie metallisch blank, sondern mattgrau war, was auf eine Aufrauhung bzw. Auflockerung der Metallschicht durch Kanalstrahlenteilchen hindeutet. Auf einwandfreie Säuberung der planparallelen Zeiss-Quarzplatten, auf die die spiegelnde Substanz niedergeschlagen werden sollte, wurde besondere Sorgfalt verwendet.

Einzelheiten des Verfahrens seien hier übergangen.

Zu bemerken ist noch, daß die Homogenität der niedergeschlagenen Schicht wesentlich davon abhängt, daß die Quarzplatten außerhalb des Kathodendunkelraumes liegen. Durch Regulierung des Gasdruckes war es mir möglich, die Interferometerplatten unmittelbar an die Grenze des Kathodendunkelraumes zu verlegen. Dadurch wird die größte Ausbeute an niedergeschlagener Substanz erzielt. Die fertigen Spiegel blieben so lange in der unter Vakuum stehenden Apparatur, bis ein vollständiger Temperaturausgleich mit der Umgebung eingetreten war. Die so hergestellten Spiegel zeigten ein gutes Reflexionsvermögen bis 2800 Å, jedoch ging dieses nach einiger Zeit stark zurück, was wahrscheinlich auf Oxydationserscheinungen zurückzuführen ist.

Zur Erzeugung der Primärnormalen — als solche benutzte ich zu meinen Messungen ausschließlich die rote Cadmiumlinie λ 6438 Å — wurde die von der Firma W. C. Heraeus hergestellte ⌒-förmige Cadmiumbogenlampe verwandt, die bei einer Spannung von 150 Volt mit

4 Amp. betrieben wurde. Die Zündung wurde mittels Hochspannungsinduktoriums bewirkt. Versuche mit einer Quarz-Michelsonröhre als Normalenlichtquelle führten zu keinem brauchbaren Ergebnis, da sich für die Aufnahme der mit relativ geringer Intensität auftretenden roten Cadmiumlinie Expositionszeiten von allzu großer Dauer ergaben. Außerdem hat die Michelsonröhre noch den Nachteil, daß sie zwecks Erzeugung des nötigen Dampfdrucks geheizt werden muß, wodurch eine unerwünschte Temperaturerhöhung des Arbeitsraumes hervorgerufen wird.

Vor nicht allzu langer Zeit ist von Kösters die in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt durch Weber bis auf vier Stellen nach dem Komma genau ausgewertete Kryptonlinie λ 5570 Å wegen ihrer hohen Interferenzfähigkeit als Hilfsprimärnormale vorgeschlagen worden (11). Ich habe deshalb auch eine von der Firma Gerlach, Dresden, gelieferte Kryptonröhre in Gebrauch gehabt. Bei diesen Versuchen zeigte sich, daß die grüne Kryptonlinie λ 5570,2892 Å wegen ihrer geringen Intensität, wenngleich sie ohne Zweifel gewisse Vorzüge besitzt, für interferometrische Normalenmessungen mittels der hier zur Verfügung stehenden Gitter nicht in Frage kam.

Für die Gewinnung der Eisenaufnahmen wurde in Anlehnung an die internationalen Beschlüsse der Pfundbogen mit der Elektrodenkombination Kohle-Eisen gewählt. Die Interferenzfähigkeit der Eisenlinien nimmt nämlich im Ultraviolett, wie schon Pfund und Wallerath (12) feststellen konnten, bei Verwendung eines Kohlestabes als negativer Elektrode bedeutend zu; Cyanbanden traten bei Beachtung der internationalen Bedingungen nicht in Erscheinung. Der Bogen wurde bei einer Spannung von 150 Volt mit maximal 4,5 Amp. gebrannt. Die Anwendung des quer zum Bogen liegenden 1,25 mm breiten internationalen Spaltes hat, was die Intensitätsfrage angeht, einen großen Nachteil. Während man die ultravioletten Eisenlinien ohne Spalt bei Verwendung des mit einer Bogenlänge von etwa 20 mm brennenden Pfundbogens — durch den relativ großen Abstand der Elektroden sollen Pol- bzw. Druckeffekte vermieden werden — in etwa 60 Minuten genügend stark erhält, erreicht man bei Beachtung der internationalen Bedingungen nach einer dreistündigen Belichtungszeit gerade den Schwellenwert der photographischen Platte. Zudem muß man sich mit der ersten Ordnung des Gitters (Dispersion 12 Å/mm) begnügen. Um gut geschwärzte Negative zu erhalten, ist man daher nach erfolgter Entwicklung gezwungen, zur Verstärkung zu greifen. Eine weitere Verlängerung der Belichtungszeit — falls man die Verstärkung umgehen will — ist nicht angängig, weil man sonst Schwierig-

keiten hat, die Etalontemperatur genügend konstant zu halten. Trotz des Nachteils, den die Verwendung des internationalen Spaltes mit sich bringt, wurde davon abgesehen, mit dem lichtstärkeren Pfundbogen ohne Querspalt zu arbeiten, da bisher für die ultravioletten Eisenlinien noch nicht einwandfrei festgestellt worden ist, inwieweit Pol- und Druckeffekte als eliminiert gelten können. Wenn man dagegen den schmalen Vertikalspalt benutzt, ist man sicherlich in weitem Maße von störenden Effekten unabhängig.

Trotzdem bleibt der Pfundbogen ein Notbehelf. Bei interferometrischen Normalenmessungen im Rot bzw. Infrarot des Eisenspektrums ist man sogar der Intensitätsfrage wegen gezwungen, den Querspalt gänzlich aufzugeben, während man im Ultraviolett bei Benutzung des Spaltes noch einigermaßen brauchbare Ergebnisse erhält. Die von Kleinewefers (13) hier ausgeführten Neumessungen von Sekundärnormalen im roten Teile des Eisenspektrums mittels Pfundbogens ohne Spalt haben gezeigt, daß die Unsicherheiten in den Tausendstel Å zwischen den Ergebnissen der verschiedenen Beobachter keineswegs als beseitigt gelten können. Im Gegenteil, es sind derartige Diskrepanzen im Vergleich zu den früher beobachteten Werten aufgetreten, daß man von der Verwendung des Pfundbogens ohne Spalt im Rot wohl wird absehen müssen. Eine neue, leistungsfähigere Eisennormalenlichtquelle ist somit für den roten Teil des Eisenspektrums unbedingt erforderlich und für den ultravioletten Teil äußerst wünschenswert. Man hatte schon früher versucht einen Eisenvakuumbogen als Normalenlichtquelle zu benutzen. Der Vorteil gegenüber dem in Luft unter Atmosphärendruck brennenden Bogen liegt auf der Hand, denn infolge des relativ geringen Gasdruckes ist eine erhöhte Interferenzfähigkeit, d. h. Schärfe der Linien, gewährleistet. Bei relativ großer Intensität ist man schon eher von Druck- und Poleffekten unabhängig. Die in dieser Richtung liegenden Versuche haben jedoch einen negativen Erfolg gehabt, weil der Vakuumbogen sehr unstabil brennt, ganz abgesehen davon, daß man auch bei dem Vakuumbogen nicht völlig frei von störenden Einflüssen ist.

Einen Schritt vorwärts auf dem Wege zu einer allen Anforderungen genügenden Normalenlichtquelle scheint der von K. L. Wolf vorgeschlagene Kingsche Kohlerohrwiderstandsofen zu sein (14). Es wurden jedoch bisher nur wenige Versuche mit ihm gemacht.

Die Herstellung brauchbarer, gut geschwärzter Negative ist mit gewissen Schwierigkeiten verknüpft. Um die unterhalb 3300 Å liegenden

relativ schwachen Eisenlinien zu erhalten, wählt man einen Entwickler, der möglichst bis zum Schwellenwert entwickelt. Versuche mit dem für diesen Zweck am brauchbarsten Rodinal ergaben jedoch wenig kontrastreiche Negative. An demselben Übel, wenn auch nicht in dem Maße wie Rodinal, leidet Metol-Hydrochinon, zumal die Aufnahme der ultravioletten Eisenlinien die hochempfindliche grobkörnige Ultra-Spezialplatte erfordert, die sich gerade durch keine hohe Gradation auszeichnet. Der Gebrauch von konzentriertem Hydrochinonentwickler erwies sich als unbedingt erforderlich. Die nötigen Schwärzungen der schwächeren Linien wurden mittels Sublimatverstärkung und nachheriger Sulfitschwärzung erreicht. Für die Herstellung der Eisenaufnahmen benutzte ich die Agfa-Ultra-Spezialplatte (21 Sch.), die dieselbe Empfindlichkeit wie die Ultra-Rapidplatte der Firma Hauff und den Vorteil größerer Schleierfreiheit besitzt. Auch die unterhalb 3252 Å liegenden Cd-Linien wurden mit der Agfa-Ultra-Spezialplatte gewonnen. Wegen der großen Intensität der Cd-Bogenlampe kommt man hier mit Expositionen von 15 bis 20 Minuten aus. Die Cd-Linien in dem Bereich 3600 bis 3200 Å konnten mit photomechanischen Platten von Schleussner in 10 Minuten erhalten werden. Die Benutzung der feinkörnigen photomechanischen Platte bedeutet vor der grobkörnigen Ultra-Spezialplatte einen großen Vorteil, erreicht man doch mit dieser Platte den für interferometrische Normalenmessungen so wichtigen Kontrastreichtum mühelos. Die Zuhilfenahme der noch bei Gangunterschieden von mehr als 60 000 Wellenlängen scharfe, gut definierte Interferenzen liefernden Cd-Linien erwies sich für die Ermittlung der Phasensprungkorrektionskurve als unbedingt erforderlich. Die Aufnahme der sichtbaren Cd-Linien, auf die man zur Berechnung der Ordnungszahl der roten Cd-Linie angewiesen ist, wurde mit der orthochromatischen Colorplatte der Westendorp & Wehner A.-G. durchgeführt und ergab Expositionszeiten von maximal 15 Minuten. Zur Gewinnung des Interferenzbildes der roten Cd-Linie sensibilisierte ich Agfa-Ultra-Spezialplatten mit Dicyanin nach der Angabe von Walter jr. und Davis (16). Die maximale Empfindlichkeit der sensibilisierten Platte hängt wesentlich von der richtigen Wahl der Ammoniakkonzentration ab. Es ist außerdem zu beachten, daß die gebadete Platte nicht sofort, d. h. nach der Trocknung zur Verwendung gelangt. Die besten Resultate wurden mit Platten erzielt, die erst 6 Stunden nach der Sensibilisierung gebraucht wurden, und zwar ergab sich dann eine Belichtungszeit von 4 Minuten. Das Ringsystem der roten Cadmiumlinie wurde kurz vor und kurz nach der jeweiligen Eisen- bzw. Cadmiumaufnahme photographiert.

Es wurde eine Reihe von Etalons verwendet, deren Distanzringe ich selbst herstellte.

Das schon von Meissner (17) beobachtete Phänomen, daß die Spektrallinien bei eingeschaltetem Interferometer verwaschen bzw. unscharf erscheinen, wenn die Interferometerplatten zu stark angezogen sind, konnte ebenfalls festgestellt werden. Wahrscheinlich treten bei allzu starkem Anziehen der Schrauben unsymmetrische Durchbiegungen der auf die Distanzstücke aufgelegten planparallelen Quarzplatten auf. Da aber andererseits das Etalon von den aufgesetzten Schrauben gehalten werden muß, ist beim Anziehen der Schrauben ein Mittelweg zwischen starkem und schwachem Anziehen zu wählen. Das Interferometer wurde mit einem doppelwandigen, mit Stanniol beklebten Pappgehäuse umgeben. Dadurch wurde erreicht, daß sich die Temperatur, die durch ein Thermometer mit 0,1°-Einteilung abgelesen werden konnte, im Kasten selbst bei einer dreistündigen ununterbrochenen Benutzung des relativ große Wärmemengen produzierenden Eisenbogens höchstens um maximal 0,2° C änderte. Durch die Änderung der Temperatur wird natürlich eine, wenn auch geringe Änderung des Quarzdistanzstückes hervorgerufen. Eine Rechnung ergab (23), daß die Änderung der Temperatur um 0,2° C die einzelnen Wellenlängenwerte um höchstens 0,0001 Å fälscht, ein Wert, der durchaus im Bereich der Meßfehler liegt.

Die Ausmessung der einander zugeordneten Interferenzmaxima bzw. Spaltmarken ließ sich bis auf 0,02 mm genau ausführen. Auf das Bild jeder Spaltmarke und auf die Interferenzmaxima wurde achtmal mittels Okularmikrometers eingestellt und aus den erhaltenen Werten das Mittel genommen.

Die Berechnung der Wellenlängen wurde mittels der von K. Meissner (17) bzw. P. Wallerath (5) angegebenen Formel durchgeführt.

Zur Gewinnung der Phasensprung-Korrektionskurve wurden die Cadmiumlinien des Gebietes $\lambda = 2980$ bis 3612 Å benutzt, die noch bei hohen Ordnungszahlen scharfe Interferenzmaxima liefern. Es wurden Aufnahmen des 12 mm-Etalons mit dem 2 mm-Etalon kombiniert.

Die Reduktion der Wellenlängenwerte auf normalen Druck und normale Temperatur wurde an Hand der Reduktionstabelle von Meggers und Peters (19) gewonnen.

In Tabelle 1 sind die im Bereich λ 3554 bis 3068 Å des Eisenspektrums gemessenen Wellenlängenwerte angegeben.

In Spalte c bedeutet *A* einen mittleren wahrscheinlichen Fehler von weniger als 0,00006 Å und *B* einen solchen, dessen Betrag zwischen

Tabelle 1. Wellenlängen im Eisenspektrum.

a	b	c	d	e	f	g	h	i
Intensität	Pressentin	Mittlerer wahrscheinlicher Fehler	St. John und H. Babcock	Differenz Pressentin — St. John u. H. Babcock	K. Burns	Differenz Pressentin — K. Burns	Fabry und Buisson	Differenz Pressentin — Fabry und Buisson
i	λ Å		λ Å	λ Å	λ Å	λ Å	λ Å	λ Å
4	3068,179	*B*	—	—	,180	− 0,001	—	—
5 *r*	3075,728	*A*	—	—	,726	+ 0,002	,725	+ 0,003
4 *r*	3083,747	*B*	—	—	,747	0,000	—	—
4	3217,386	*A*	—	—	,385	+ 0,001	—	—
6 *b*	3222,071	*A*	—	—	,072	− 0,001	—	—
8	3286,759	*A*	—	—	,760	− 0,001	—	—
8	3244,189	*A*	—	—	,189	0,000	—	—
5	3392,660	*B*	,656	+ 0,004	,659	+ 0,001	—	—
6	3399,339	*A*	,337	+ 0,002	,339	0,000	,337	+ 0,002
7	3407,466	*A*	,462	+ 0,004	,464	+ 0,002	—	—
6	3417,846	*A*	,845	+ 0,001	,844	+ 0,002	—	—
6	3447,278	*A*	,281	− 0,003	,282	− 0,004	—	—
4	3468,848	*B*	—	—	,850	− 0,002	—	—
6	3485,343	*A*	,343	0,000	,343	0,000	,344	− 0,001
5	3506,502	*A*	,501	+ 0,001	,500	+ 0,002	—	—
5	3513,821	*A*	,820	+ 0,001	,822	− 0,001	,820	+ 0,001
5 *r*	3521,262	*A*	,264	− 0,002	,266	− 0,004	—	—
6	3536,557	*A*	—	—	,558	− 0,001	—	—
8	3554,928	*A*	,928	0,000	,928	0,000	—	—

0,00006 und 0,00009 Å liegt. Der größte Fehler haftet denjenigen Linien an, die auf den Negativen mit relativ geringer Intensität vertreten waren. Berücksichtigt man noch die durch die Phasensprungkorrektion bedingten Ungenauigkeiten, die den Betrag von 0,0001 Å bestimmt nicht überschreiten, so ist bei allen Linien eine Sicherheit von 0,0002 Å gewährleistet.

Spalte d enthält die interferometrischen Normalenmessungen von Ch. E. St. John und H. Babcock (20), die den internationalen Bedingungen der Int. Astron. Union zufolge mit dem 1,25 mm breiten Querspalt gemacht wurden.

Spalte f gibt die von K. Burns (2) im Bureau of Standards ausgeführten Meßresultate an Eisenlinien des Bereichs $\lambda = 2800$ bis 3700 Å. Mit Ausnahme der wenigen Linien, die einst Fabry und Buisson (1) in dieser Gegend interferometrisch ausgewertet haben, sind dies die einzigen brauchbaren Messungen, die unterhalb $\lambda = 3770$ Å existieren und zum Vergleich herangezogen werden können. K. Burns benutzte zwar den von dem im Jahre 1913 in Bonn tagenden Wellenlängenkongreß

eingeführten Eisenbogen (21), der mit einem Elektrodenabstand von nur 6 mm gebrannt wurde. Trotzdem sollen Druck- und Poleffekte nicht aufgetreten sein. Dies findet, wie Burns hervorhebt, seine Begründung darin, daß nur bei geringen Stromstärken — meistens bei 3 Amp. — gearbeitet wurde, während bei Benutzung des 6 Amp.-Eisenbogens ganz erhebliche Störungen festgestellt wurden.

In den Spalten e, g und i sind die jeweiligen Abweichungen meiner Meßresultate von denen der Vergleichsreihen d, f und h angegeben.

Ein Vergleich mit den Messungen von St. John und H. Babcock zeigt, daß nur in einem Falle, bei $\lambda = 3554$ Å, völlige Übereinstimmung besteht. Bei drei Linien beträgt die Differenz 0,001, bei weiteren drei Linien 0,002 Å. Außerdem tritt noch eine Abweichung von 0,003 Å und bei $\lambda = 3392$ und 3407 Å eine solche von sogar 0,004 Å auf, obwohl die Meßgenauigkeit bei $\lambda = 3392$ Å 0,002 Å und bei $\lambda = 3407$ Å sogar 0,001 Å beträgt. Die Summe der positiven Differenzen ist + 0,013, die der negativen — 0,007 Å. Die mittlere Differenz ergibt sich zu 0,0006 Å.

Auffallend ist die zufriedenstellende Übereinstimmung meiner Werte mit denjenigen von Burns. In zwei Fällen beträgt allerdings die Differenz 0,004 und in sechs Fällen 0,002 Å. Bei fünf Linien tritt Übereinstimmung auf. Sechs Linien haben einen Unterschied von 0,001 Å. Die Summe der positiven Differenzen ist 0,010, die der negativen 0,016 Å. Der Wert der mittleren Abweichung ist 0,0004 Å.

Die im Bereich oberhalb 3370 Å von der Int. Astron. Union 1928 (24) angenommenen Sekundärnormalen stimmen bis auf die Linien λ 3399,336 und 3407,462 zufriedenstellend mit den von mir gemessenen Werten überein. Von den im Bereich λ 3236 bis 2858 Å vorgeschlagenen Eisenlinien — ihr Wert ist auf Grund von Termbeziehungen errechnet worden — sind von mir aus einem gleich folgenden Grunde nur zwei Linien gemessen worden. Die Wellenlängenwerte unterscheiden sich in dem einen Falle um 0,005, in dem anderen um 0,009 Å. Diese beiden Linien gehören allerdings zu den Linien mit einem wahrscheinlichen Fehler *B* Jedoch lassen sich diese Fehler nicht aus mangelnder Meßgenauigkeit erklären.

Die Neuvorschläge der Int. Astron. Union basieren auf einer Arbeit von H. Babcock (4), die erschienen ist, als diese Untersuchung schon zu Ende geführt war. In dieser Arbeit schlägt Babcock auf Grund seiner Messungsergebnisse eine Reduktion des gesamten, 1922 von der Int. Astron.

Union angenommenen Normalensystems der Eisenlinien um $\lambda = -0{,}002$ Å im Bereich unterhalb λ 5506, weiterhin im Gebiet λ 5506 bis λ 6200 Å eine solche von $-0{,}005$ Å und schließlich im Gebiet λ 6200 bis λ 6600 eine lineare Senkung von 0,008 Å vor. Dieser Vorschlag ist von der Int. Astron. Union Leiden 1928 angenommen worden. Babcock glaubt nämlich, seinen Messungen größere Genauigkeit bzw. Zuverlässigkeit schenken zu dürfen, wohingegen er gegen eine Anzahl der hier ausgeführten Messungen Einwände macht.

Zunächst der Einwand, die im Cadmiumvakuumbogen erzeugte Primärnormale habe einen von der in der Vakuumröhre erzeugten verschiedenen Wellenlängenwert. Untersuchungen zufolge, die über diesen Gegenstand im Bonner Institut ausgeführt worden sind, hat sich kein Unterschied in der Wellenlänge der roten Cadmiumlinie bei verschiedener Erzeugung ergeben.

Ein weiteres Bedenken sieht Babcock in der ganzen Anordnung der hier benutzten Apparatur. Die Annahme, daß schon Eversheim — bei dem sich in bezug auf die heutigen Messungen zum Teil erhebliche Abweichungen finden — die gleiche Apparatur, wie sie seit einigen Jahren besteht, benutzt habe, entspricht indes nicht den Tatsachen. Die Fehler bei Eversheim erklären sich aller Wahrscheinlichkeit nach dadurch, daß Eversheim zwar den Pfundbogen, jedoch noch ohne Beachtung der internationalen Bedingungen, die ja erst später festgesetzt wurden, benutzt hat. Die Berechnung, die Babcock für die chromatische Abweichung der das Bild des Bogens entwerfenden Quarzlinse gibt, ist — ganz abgesehen, daß es sich betreffs der 35 cm Abweichung für $\lambda = 3000$ Å in bezug auf $\lambda = 5893$ Å um einen Druckfehler handeln muß — für einen sehr ungünstigen Fall angesetzt. Für die von Wallerath und mir verwandte Quarzlinse handelt es sich um Differenzen von maximal 5 mm chromatischer Abweichung. In der von mir angestellten Untersuchung ist der durch die chromatische Abweichung auftretende Fehler in der Abbildung der Interferenzringe verschiedener Wellenlängen weitgehend vermieden. Die Fokussierung ließ sich bis auf 1 mm genau bewerkstelligen, so daß angenommen werden darf, das Bild des Eisenbogens habe für rotes und ultraviolettes Licht schätzungsweise eine Abweichung von nur 2 mm aufzuweisen. Diese Differenz hat aber keinen erheblichen Einfluß auf die Verlagerung der Ringe.

Dennoch ist auch mit einer anderen Anordnung gearbeitet worden. Von der Normalenlichtquelle wurde mittels Hohlspiegels ein reelles Bild

erzeugt, so daß das Licht des Eisenbogens und der Normalenlichtquelle aus derselben Ebene herkommt. Weiterhin wurden auf dem ganzen Lichtwege nur noch Achromaten bzw. Hohlspiegel verwendet.

Nach Bekanntwerden der Vorschläge der Int. Astron. Union 1928, betreffend Neumessung von Sekundärnormalen im Eisenspektrum λ 3236 bis λ 2858 Å, wurde ferner der Versuch unternommen, die vorgeschlagenen Wellenlängenwerte, die man mittels Termbeziehungen errechnet hatte, interferometrisch auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Bei der Aufstellung der ultravioletten Eisennormalen hatte man sich von dem Gesichtspunkt leiten lassen, Linien zu wählen, die relativ geringen Energiedifferenzen entsprechen, weil man in diesem Falle annehmen darf, daß eine erhöhte Reproduzierbarkeit gewährleistet ist. Die in Frage kommenden Linien gehören mit zwei Ausnahmen der Klasse *a* an.

Der experimentellen Erfassung der Eisenlinien des Bereichs $\lambda = 3230$ bis $\lambda = 2858$ Å haben sich indes verschiedene Schwierigkeiten in den Weg gestellt. Zunächst war es erforderlich, in der 2. Ordnung unseres Gitters zu arbeiten. In der 1. Ordnung werden aber die vorgeschlagenen durchweg schwachen Linien fast durchgehend von stärkeren vollständig verdeckt. Wieder ist die 2. Ordnung meines Gitters wesentlich lichtschwächer. Endlich nimmt das Absorptionsvermögen der auf den Interferometerplatten niedergeschlagenen dünnen Schichten unterhalb 3000 Å stark zu. Um hier das richtige Maß in der Schichtdicke zu finden — Schichten, die bei relativ geringer Absorption doch noch genügende Reflexionsfähigkeit besitzen —, wurde eine systematische Herstellung von halbdurchlässigen Spiegeln vorgenommen. Unter verschiedenen Bedingungen hergestellte Nickel- und Silberschichten — der Reflexionskoeffizient für Silber beginnt unterhalb 3000 Å wieder zu wachsen — wurden mittels Quarzspektrographen im reflektierten und durchgelassenen Licht untersucht. Die Schichten zeigten, wenn auch abnehmende, Reflexion bis 2400 Å und beginnende Absorption von 2600 Å an. Außerdem hatte mir Herr Dr. Hochheim (I. G. Farbwerke, Ludwigshafen, Physik. Versuchslaboratorium) in dankenswerter Weise mehrere verschieden dicke Siliciumspiegel zur Verfügung gestellt. Für diese Spiegel lagen die Verhältnisse noch etwas günstiger. Trotzdem ließen sich keine brauchbaren Eisenaufnahmen gewinnen.

Die Interferenzmaxima waren wohl angedeutet, ließen sich jedoch selbst nach kräftiger Verstärkung und bei sorgfältiger Wahl des Plattenmaterials nicht ausmessen. Die Versuche werden jedoch fortgesetzt.

Bei der Ausführung dieser Arbeit standen mir Mittel und Apparate der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zur Verfügung, für die ich auch an dieser Stelle danke. Mein besonderer Dank gilt ferner Herrn Prof. Konen für Anregung und Förderung.

Literatur.

1) H. Buisson und Ch. Fabry, Journ. de phys. **7**, 168, 1908.
2a) K. Burns und W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand, **12**, 179, 1915, Nr. 2.
2b) Ch. E. St. John und H. D. Babcock, Astroph. Journ. **53**, 260—299, 1921
3) Int. Astron. Union, 14. Bericht.
4a) A. H. Pfund, Astroph. Journ. **27**, 297, 1908.
4b) G. S. Monk, ebenda **62**, 375—386, 1927.
4c) H. D. Babcock, ebenda **66**, 256—282, 1927.
5) P. Wallerath, Ann. d. Phys. (4) **75**, 37—74, 1925.
6a) Ch. Fabry und A. Perot, Astroph. Journ. **15**, 73—96, 1902.
6b) Ch. Fabry und H. Buisson, Journ. de phys. **7**, 168, 1908.
7) K. Burns, Journ. Opt. Soc. Amer. **7**, 419—432, 1923.
8a) K. Lauch, Ann. d. Phys. **77**, 81—97, 1925.
8b) J. Richter, ebenda.
9a) A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **38**, 575—589, 1926.
9b) A. Güntherschulze, ebenda.
10a) A. v. Hippel, Ann. d. Phys. (4) **81**, 1043—1075, 1926.
10b) E. Blechschmidt, ebenda **81**, 999—1042, 1926.
11) E. Gehrcke und L. Janicki, Wiss. Abhandlungen d. Physik.-Techn. Reichsanst. **10**, 270—274, 1927.
12) Vgl. 4a.
13) W. Kleinewefers, ZS. f. Phys. **42**, 211—221, 1927.
14a) K. L. Wolf, Die Naturwissenschaften **15**, 981—983, 1927.
14b) K. L. Wolf, ZS. f. Phys. **44**, 170, 1927.
15) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **11**, 685—703, 1906.
16) F. M. Walters jr. und R. Davis, Bull. Bur. Stand. **15**, 353—375, 1921.
17) K. Meissner, Ann. d. Phys. **51**, 95—116, 1916.
18) W. F. Meggers, Bull. Bur. Stand. **12**, 198—201, 1915.
19) W. F. Meggers und C. G. Peters, Scient. Pap. Bur. Stand. **14**, 728—730, 1918, Nr. 327.
20) Vgl. 2b.
21) Berichte d. Solar-Union, Astroph. Journ. **39**, 93, 1914.
22) Vgl. 3.
23) W. Souder und P. Hidnert, Scient. Pap. Bur. Stand. Nr. 524.
24) Draft Reports of the Intern. Astronomical Union, 5. bis 12. Juli 1928.

Ein Differentialkalorimeter zur Absolutbestimmung kleinster Wärmemengen.

Von **W. Orthmann** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Die beschriebene Apparatur gestattet, eine Wärmeentwicklung von $5 \cdot 10^{-3}$ cal pro Stunde absolut mit einem Fehler von ungünstigstenfalls 4 % zu messen. Bei Relativmessungen ist der Fehler kleiner.

Für mancherlei Zwecke wird es nützlich sein, ein Kalorimeter zu besitzen, das kleine Wärmeentwicklungen absolut zu messen gestattet, ohne dabei die Benutzung eines sehr spannungsempfindlichen, jedoch wegen der magnetischen Störungen meist unbrauchbaren Nadelgalvanometers zu erfordern.

Das nachstehend beschriebene Kalorimeter wurde in Anlehnung an eine von W. Nernst und W. Orthmann* angegebene Apparatur konstruiert, um eine von L. Meitner und dem Verfasser geplante Absolutbestimmung der Energie der primären β-Strahlen von RaE durchzuführen

Als Kalorimetergefäße des Differentialkalorimeters dienen zwei möglichst gleiche Kupferzylinder von 12 mm Durchmesser und 12 mm Höhe (Fig. 1). Das zylindrische Mittelstück A enthält eine Ausbohrung von 4 mm Durchmesser und 8 mm Tiefe, die oben durch eine 4 mm hohe, mit schrägem Pumpkanal versehene Schraube B verschlossen wird. Dadurch entsteht der Hohlraum H, der in allen Richtungen von einer mindestens 4 mm dicken Metallwand aus Kupfer bzw. Woodschem Metall umgeben ist und zur Aufnahme der Wärmequelle dient. Die Ausbohrung ist umgeben von einem ringförmigen Kanal C von 1,5 mm Breite und 4 mm Tiefe zur Aufnahme der 15 Thermoelemente. Diese bestehen aus Eisen- und Konstantandrähten von 0,11 bzw. 0,15 mm Durchmesser. Die Lötstellen wurden in dünne, unten zugeschmolzene Glasröhrchen und diese wiederum in den ringförmigen Kanal mit Woodschem Metall eingegossen, um einen

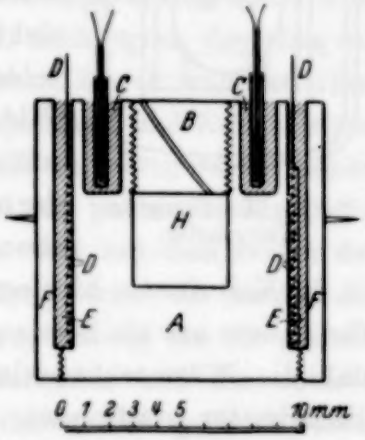


Fig. 1.
Längsschnitt durch ein Kalorimetergefäß.
Woodsches Metall.

* W. Nernst und W. Orthmann, Berl. Ber. 1927, S. 136; W. Nernst und W. Orthmann, ZS. f. phys. Chem. **135**, 199, 1928.

innigen Wärmekontakt zu erzielen. Um den Mantel von *A* wurde dünnstes Seidenpapier mit etwas Schellacklösung herumgeklebt. Hierauf wurde die Heizwicklung *D* aus Konstantandraht von 0,038 mm Durchmesser gewickelt in solcher Länge, daß der Widerstand rund 300 Ohm betrug. Dann wurde wiederum Seidenpapier aufgeklebt, der Außenteil *F* aus Kupfer aufgeschraubt und der Hohlraum *E* mit Woodschem Metall ausgegossen, um auch die Heizwicklung in möglichst guten Wärmekontakt mit den übrigen Teilen des Kalorimeters zu bringen. Wie gut alle Teile miteinander wärmeleitend verbunden waren, geht daraus hervor, daß selbst in der ersten Minute nach dem Einschalten eines konstanten Heizstromes die Kurve des Temperaturanstiegs keine merkliche Unregelmäßigkeit zeigte. Das Gewicht eines Kalorimeters betrug 11,4 g, seine Wärmekapazität ungefähr 1.

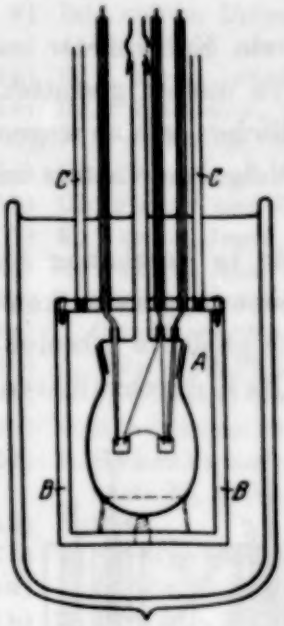


Fig. 2. Anordnung der Kalorimeter.

Bei der Kleinheit des ganzen Kalorimeters machte es große Mühe, die Heizwicklung und die 15 Thermoelemente mit den übrigen Teilen in guten Wärmekontakt zu bringen und doch eine ausreichende elektrische Isolation zu erhalten. Bei dem einen der beiden Kalorimeter nahm nach einiger Zeit der Widerstand der Heizwicklung infolge eines Kurzschlusses auf 21 Ohm ab, während der Widerstand der anderen Heizwicklung bis zum Ende der Versuche etwa 286 Ohm betrug. Die Wärmequelle wurde in das Kalorimeter hineingetan, dessen Heizwicklung intakt blieb, während das andere nur als Bezugspunkt der Temperatur benutzt wurde. Dadurch, daß die Wärmeentwicklung und die elektrische Heizung im gleichen Kalorimeter stattfanden, spielten etwaige Ungleichheiten der Wärmekapazität und der Wärmeverluste keine Rolle. Die beiden möglichst gleichen Kalorimeter wurden in zwei Löcher eines Glimmerblättchens eingesetzt, die zusammengehörigen Enden der Thermoelementdrähte verlötet und durch eine dünne Schellackschicht vor gegenseitigem Kontakt geschützt.

Dieser ganze innere Teil wurde an dem Innenteil eines Glasschliffes *A* aufgehängt (Fig. 2), an den ein weites Pumprohr und drei Glasstutzen zum Durchkitten der Enden der Thermosäule und der Zuführungsdrähte der Heizwicklung angeblasen waren. Der Außenschliff trug einen Glaskolben und wurde mit Picein angekittet. Es wurde leicht ein Vakuum

von 10^{-6} mm Hg erzielt; das Hg wurde durch flüssige Luft ausgefroren. Zum Schutz gegen äußere Einflüsse wurde das ganze mit einem dickwandigen Kupfertopf *B* von 19 cm Tiefe, 12 cm innerer Weite und 10 mm Wandstärke umgeben, der zur Erzielung eines schnelleren Wärmeausgleichs der Apparatur mit H_2 gefüllt wurde. Sein Deckel wurde an einem Tisch wärmeisoliert an den Stangen *C* aufgehängt, der Schliff wurde durch Einkitten des Pumprohres in eine Durchbohrung des Deckels befestigt und beim Zusammensetzen der Kupfertopf von unten an den Deckel herangeschoben und verschraubt. Über den Kupfertopf wurde ein großes Dewargefäß geschoben (lichte Weite 20 cm, Tiefe 30 cm). Dieses war mit Wasser gefüllt, das durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt wurde. Die Drähte wurden in Glasröhren, die in den Kupferdeckel eingekittet waren, nach außen geführt; es erwies sich aber als notwendig, sie vorher in innigen Wärmekontakt mit dem Kupferdeckel zu bringen. Das geschah dadurch, daß an dem Deckel Kupfernäpfe (in der Fig. 2 fortgelassen) angelötet waren und jeder Draht eine Strecke lang, in ein dünnes Glasröhrchen eingeschmolzen, in einen solchen Napf mit Woodschem Metall eingegossen wurde.

Anfangs wurde der Versuch gemacht, die Temperaturdifferenz Null zwischen den beiden Kalorimetern zu erzielen, auch wenn das eine der Kalorimeter eine Wärmequelle enthielt. Zu diesem Zweck war das Glasrohr, das am oberen Ende den Schliff mit Pumpleitung und Kalorimetern trug, am unteren Ende mit einem zweiten Schliff versehen, der auf einen Kupferkonus vom oberen Durchmesser von 60 mm paßte (in Fig. 2 gestrichelt gezeichnet). Dieser Kupferkonus war fest mit dem Boden des Kupfertopfes verschraubt. Der obere Schliff trug ferner ein Ansatzrohr mit einer von außen zu bedienenden Aufzugsvorrichtung für die Kalorimeter. Obwohl die obere Fläche des Kupferkonus und die unteren Flächen der Kalorimetergefäße gut plangeschliffen und poliert waren, gelang es nicht, durch ein einfaches Herabsenken der Kalorimeter und Aufdrücken auf den Kupferkonus nur durch ihr eigenes Gewicht im Hochvakuum guten und definierten Wärmekontakt zu erzielen. Ähnliche Erfahrungen sind, wie ich später feststellen konnte, auch anderweitig gemacht worden*. Daraufhin wurden die Kalorimeter, wie oben angegeben, in einen Glaskolben eingehängt.

Nachdem die Wärmequelle in den Hohlraum *H* hineingetan war, wurde der Deckel *B* (Fig. 1) aufgeschraubt und die Apparatur zusammengesetzt

* J. D. Cockcroft, Proc. Roy. Soc. **119**, 293, 1928.

und ausgepumpt. Nach etwa 24 Stunden hatte sich das Wärmegleichgewicht so weit hergestellt, daß die der Wärmeentwicklung entsprechende Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kalorimetern durch die Thermokraft gemessen werden konnte. Dazu diente ein Drehspulgalvanometer nach Zernike von Kipp und Zonen in Delft mit dem System *Zc*, das eine Stromempfindlichkeit von $4 . 10^{-10}$ Amp. besaß und bei etwa 70 Ohm Gesamtwiderstand im Kreis (28 Ohm Spulenwiderstand und 42 Ohm Widerstand der Thermoelemente) im aperiodischen Zustand benutzt wurde. Seine Empfindlichkeit wurde, wenn es nötig war, mit Hilfe des magnetischen Nebenschlusses verändert. Bei größter Empfindlichkeit stellte sich das Instrument bei dem angegebenen Widerstand des Stromkreises kriechend ein, was aber hier nicht störte. Die Empfindlichkeit wurde in bekannter Weise während der Messungen oftmals kontrolliert.

Enthält das eine Kalorimeter eine konstante Wärmequelle, so ist die stationäre Temperaturdifferenz der beiden Kalorimeter bei konstanter Temperatur der Umgebung bedingt durch die Wärmeverluste, die beide Kalorimeter durch Strahlung und durch Wärmeleitung in den Drähten nach außen hin erleiden, sowie durch die Wärmeleitung der Thermoelementdrähte zwischen den beiden Kalorimetern. Je kleiner diese Verluste gehalten werden, desto höher steigt die Temperaturdifferenz an. Durch Wahl genügend dünner Drähte gelang es, diese Verluste zusammen so klein zu halten, als wenn die Oberfläche des Kalorimeters als schwarzer Körper strahlen würde und sonst keine Verluste aufträten. Die Einstelldauer der Apparatur war so, daß etwa 13 Minuten nach dem Einschalten eines konstanten Heizstromes die Hälfte der stationären Temperaturdifferenz erreicht wurde. Die Zuleitungen jeder Heizwicklung hatten insgesamt einen Widerstand von etwa 10,0 Ohm. Damit die Wärmeentwicklung in den dem Kalorimeter am nächsten liegenden Teilen dieser Drähte keine Unsicherheit bei der Messung der durch elektrische Heizung zugeführten Wärmemenge bedingte, wurde der Widerstand der Heizwicklung zu rund 300 Ohm gewählt, trotz der Schwierigkeit, diesen Widerstand herzustellen.

Während der ganzen Versuchsdauer bestand keine Möglichkeit, zu untersuchen, ob außer der durch die Wärmeentwicklung bedingten Thermokraft noch störende Thermokräfte im Stromkreis oder zusätzliche Temperaturdifferenzen der Kalorimeter vorhanden waren. Zum Einschalten der Thermoelemente oder der Eichanordnung in den Galvanometerkreis wurde ein Stöpselschalter benutzt, der aus einem Stück Kupfer gearbeitet war und sich als frei von Thermokräften erwies. Eine sorgfältige Prüfung

vor Beginn des Versuches ergab, daß auch sonst im Galvanometerkreis keine störenden Thermokräfte auftraten. (Da sich kein Vorschaltwiderstand im Kreis befand, traten auch sonst keine Thermokräfte auf. Auch sonst traten in den Galvanometerleitungen keine Thermokräfte auf.) Dagegen machte es Schwierigkeiten, das Auftreten von zusätzlichen Temperaturdifferenzen zwischen den Kalorimetern bei einer Temperaturänderung des Wasserbades in genügendem Maße zu vermeiden. Derartige zusätzliche Temperaturdifferenzen müssen sich einstellen, wenn die beiden Kalorimeter nicht ganz gleichmäßig durch Strahlung und Wärmeleitung dem Gang der Außentemperatur folgen. Es gelang nicht, in dieser Hinsicht beide Kalorimeter ganz gleich zu bekommen, so daß bei Temperaturänderungen des Wasserbades störende Temperaturdifferenzen der Kalorimeter auftraten. Durch absichtliche Änderung der Außentemperatur konnte aber mit einer für diese Korrektionsgröße ausreichenden Genauigkeit festgestellt werden, welcher Ausschlag durch eine gleichmäßige Änderung der Temperatur des Wasserbades um $0{,}01^0$ pro Stunde bedingt war, und alle Messungen konnten entsprechend korrigiert werden. Von der Anwendung eines Temperaturreglers für das Wasserbad wurde abgesehen, zumal die Messungen in einem bei nicht zu ungünstiger Witterung recht temperaturkonstanten Kellerraum vorgenommen wurden.

Während einer Versuchsreihe wurde meist dreimal täglich der der Temperaturdifferenz entsprechende Galvanometerausschlag abgelesen, außerdem fast täglich die Apparatur absolut geeicht, indem an die Heizwicklungen eine gemessene Spannung angelegt und nach Einstellung des stationären Zustandes mindestens zwei Stunden später der zusätzliche Galvanometerausschlag abgelesen wurde. Daraus ergab sich die einem Millimeter Ausschlag des Galvanometers entsprechende Wärmeentwicklung in Watt. Bei voller Galvanometerempfindlichkeit entsprach bei einem Skalenabstand von etwa 3 m ein Millimeter Ausschlag einer Wärmeentwicklung von etwa $5{,}5 \cdot 10^{-8}$ Watt.

Die Genauigkeit einer Absolutbestimmung von Wärmeentwicklungen mit diesem Apparat ist einerseits dadurch bedingt, wie genau der Widerstand der Heizwicklung im Inneren des Kalorimeters und die Heizspannung festgelegt werden können, andererseits dadurch, wie genau sich die Korrektion wegen des Ganges der Außentemperatur angeben läßt. Bei relativen Bestimmungen ist die Genauigkeit nur durch die letztere Ursache begrenzt. Von der Wärme, die im wirklichen Heizdraht entwickelt wird, dürfte kaum etwas durch die Zuleitungen nach außen gelangen können, da an den 0,038 mm dicken Konstantandraht ein stärkerer von 0,15 mm

Durchmesser angelötet war, der auch noch auf einer Länge von mehreren Millimetern ins Woodsche Metall eingegossen war. Die Messung der hineingeschickten elektrischen Heizenergie geschah durch Spannungsmessung an den äußeren Enden der Zuführungen. Der Widerstand der Heizwicklung zusammen mit den Zuführungen wurde mehrmals während einer Meßreihe bestimmt und erwies sich als konstant. Der Widerstand der Zuführungen konnte nur vor oder nach einer Meßreihe ermittelt werden und auch dann nicht sehr genau, da der Konstantandraht von 0,15 mm Durchmesser, der ins Kalorimeter hineinführt, erst etwa 2 cm vom Kalorimeter entfernt frei liegt und der Widerstand des letzten Stückes aus dem spez. Widerstand berechnet werden muß. Es ergab sich ein Zuführungswiderstand von 10,0 Ohm. Insgesamt mag die hineingeschickte elektrische Energie mit einem Maximalfehler von 2 % behaftet sein. Auf einen Punkt sei noch aufmerksam gemacht. Bei den kleinen Heizstromstärken würde die in einer Lötstelle zwischen Konstantan und einem anderen Metall durch Peltiereffekt entstehende Wärme bereits gleich oder größer sein als die im ganzen Widerstand entwickelte Joulesche Wärme. Darum wurden die Zuführungen der Heizwicklungen bis nach außen hin aus Konstantandrähten gebildet. Würden die Drähte verschiedener Stärke unglücklicherweise aus so ungleichmäßigem Material bestehen, daß an der Lötstelle zwischen dem dünnsten und dem nächst dickeren Draht, die noch im Innern des Kalorimeters liegt, erhebliche Peltiereffekte entständen, so könnte ein Teil dieser Wärme nach außen abgeleitet und dadurch Fehler in der Absolutbestimmung bedingt werden, was aber außerordentlich unwahrscheinlich ist.

Der Fehler, mit dem der Mittelwert der Eichausschläge sowie der Wärmemessungen bei einer Wärmeentwicklung von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ cal pro Stunde behaftet ist, mag äußerstenfalls je 1 % betragen, so daß sich im ganzen für eine derartige Absolutbestimmung ein Maximalfehler von 4 % ergibt. In Wahrheit dürfte der Fehler kleiner sein.

Die Apparatur wurde aus Mitteln erbaut, die der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft dankenswerterweise Fräulein Professor L. Meitner zur Verfügung gestellt hatte, und im Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie aufgestellt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Chemie, Physikal.-radioaktive Abteilung, den 18. Dezember 1929.

Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin- Dahlem.

Über eine absolute Bestimmung der Energie der primären β-Strahlen von Radium E.

Von **Lise Meitner** und **Wilhelm Orthmann** in Berlin.

(Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Es wird durch eine Wärmemessung die Energie der primären β-Strahlen von Radium E-Präparaten festgestellt, deren Radiumäquivalent, also die pro Sekunde zerfallende Anzahl von Atomen, durch eine besondere Untersuchung ermittelt wird, um die von einem einzelnen Kernelektron mitgeführte Energie zu erhalten. Außerdem wird gezeigt, daß Radium E innerhalb eines weit umfassenden Wellenlängenbereiches kein kontinuierliches γ-Strahlenspektrum besitzt.

Problemstellung und Prinzip der Versuche. Die Tatsache, daß die Energien der bei einer β-Strahlenumwandlung ausgesendeten Kernelektronen (primären β-Strahlen) über einen weiten Bereich kontinuierlich verteilt sind, ist seit langem bekannt. So emittiert z. B. Th C β-Strahlen, deren Energien maximale Unterschiede von etwa 1 Million Volt aufweisen. Das β-Strahlenspektrum von Ra E erstreckt sich über einen Energiebereich, der von rund 1 Million Volt bis mindestens zu 200 000 Volt herabreicht mit einem Intensitätsmaximum in der Gegend von 300 000 Volt.

Es war nun von prinzipieller Bedeutung, festzustellen, ob Atomkerne derselben radioaktiven Substanz Kernelektronen verschiedener Energien abspalten oder ob diese Inhomogenität erst durch Sekundärprozesse außerhalb des Kerns bedingt wird. Ellis* hat bekanntlich schon seit langem die Ansicht vertreten, daß die Zerfallselektronen im Gegensatz zu den α-Strahlen schon aus den Atomkernen mit verschiedenen Geschwindigkeiten austreten, während der eine von uns** die Inhomogenität auf sekundäre Prozesse zurückzuführen suchte. Der Umstand, daß die Zerfallsenergie der α-Strahlen sich experimentell als eindeutig charakteristische Konstante der zerfallenden Atomkerne ergeben hatte, eine Tatsache, die durch neuere Arbeiten von Condon und Gurney*** bzw. von Gamow**** eine theoretische Begründung erhalten hat, legte die Annahme der gleichen Definiertheit auch für die Energie der Kernelektronen nahe.

---

* C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 1, 1922.
** L. Meitner, ZS. f. Phys. **11**, 35, 1922.
*** W. Gurney und E. U. Condon, Nature **122**, 439, 1928.
**** G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1928.

Die Diskussion dieser Frage, die ursprünglich mit mehr oder minder indirekten Beweismitteln zu entscheiden gesucht worden war, wurde durch eine Arbeit von Ellis und Wooster* auf eine viel sicherere Basis gestellt. Die Verfasser führten eine Energiebestimmung für die β-Strahlen von Ra E durch, indem sie diese β-Strahlen in einem geeigneten Bleikalorimeter von etwa 1,2 mm Wandstärke vollständig absorbieren ließen und die dabei auftretende Wärmeentwicklung maßen. Da Ra E kein durch γ-Strahlen hervorgerufenes Spektrum diskreter β-Strahlengruppen besitzt, so muß die entwickelte Wärmemenge von den Kernelektronen herrühren, und diese umfaßt selbstverständlich die gesamte emittierte β-Strahlenenergie, unabhängig davon, ob diese Energie durch etwaige sekundäre Prozesse in kleinere Teilenergien zerspalten worden ist. Kennt man die Zahl der in der Sekunde zerfallenden Atome, so läßt sich aus der gemessenen Wärmemenge berechnen, wieviel Energie jedes Kernelektron im Mittel beim Zerfall mitführt. Ellis und Wooster haben diese Zahl nicht direkt bestimmt, sondern sie aus der zeitlichen Änderung der Wärmeentwicklung mit Hilfe einer Ausgleichsrechnung gewonnen. Ist die Energie ursprünglich für alle Kernelektronen die gleiche, und rührt die beobachtete Inhomogenität von Sekundärprozessen her, so muß die gemessene Wärmemenge der oberen Grenze im Geschwindigkeitsspektrum der β-Strahlen entsprechen. Ist dagegen die Zerfallsenergie primär für verschiedene Kerne verschieden, so muß die aus der Wärmeentwicklung pro Kernelektron abgeleitete Energie mehr oder minder mit der wahrscheinlichsten Energie im β-Strahlenspektrum zusammenfallen. Ellis und Wooster konnten aus ihren Wärmemessungen zeigen, daß die pro Kernelektron mitgeführte Energie nicht der aus dem Geschwindigkeitsspektrum sich ergebenden maximalen Energie von rund 1 Million Volt, sondern der sehr viel kleineren Energie von 344 000 Volt $\pm$ 10 % entspricht, die in befriedigender Übereinstimmung steht mit dem Intensitätsmaximum im magnetischen Spektrum der β-Strahlen von Radium E.

Dieses Resultat besagt, daß tatsächlich die beim Zerfall identischer Atomkerne frei werdenden Energien innerhalb weiter Grenzen variieren, wobei es zunächst noch offen bleibt, ob diese Variation der Zerfallsenergie etwa durch eine entsprechende kontinuierliche γ-Strahlung kompensiert wird. Wäre eine solche γ-Strahlung vorhanden, so müßte ihre Hauptintensität bei einer Wellenlänge von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ cm liegen, entsprechend einer Energie $h\nu = (10^6 - 3{,}44 \cdot 10^5)$ Volt $= 6{,}56 \cdot 10^5$ Volt. Eine der-

* C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1927.

artig durchdringende γ-Strahlung würde in 1,2 mm Pb nur wenig absorbiert und daher bei den Wärmemessungen praktisch nicht mitgemessen werden. Es ist aber schon aus den bisher vorliegenden Ionisationsmessungen sehr unwahrscheinlich, daß die von Ellis und Wooster gefundene Inhomogenität der primären β-Strahlen durch eine entsprechende kontinuierliche γ-Strahlung ausgeglichen wird. Es soll auf diesen Punkt noch am Schluß dieser Arbeit zurückgekommen werden.

Bei der Wichtigkeit des genannten Problems schien es nicht überflüssig, die Versuche von Ellis und Wooster zu wiederholen und hierbei einen etwas anderen Weg einzuschlagen.

Herstellung und Messung der Präparate. Die wesentlichsten Punkte für die Untersuchung sind: 1. Die Herstellung eines reinen Radium-E-Präparats. 2. Die Bestimmung seiner Stärke in Radiumäquivalenten, um die Zahl der pro Sekunde zerfallenden Radium E-Atome zu erhalten. 3. Die Messung der Wärmeentwicklung.

Um die Bedeutung der ersten zwei Punkte klarzumachen, ist es nötig, kurz auf die Stellung des Radium E in der Uran-Radiumreihe einzugehen. Radium E ist ein Zerfallsprodukt dieser Reihe. Es entsteht aus dem Radium D (Halbwertszeit etwa 23 Jahre) und zerfällt unter β-Strahlung mit einer Halbwertszeit von fünf Tagen in das α-strahlende Polonium (Ra F), das sich mit einer Halbwertszeit von rund 140 Tagen in das stabile Uranblei umwandelt. Also

$$\text{Ra D} \xrightarrow{\beta} \text{Ra E} \xrightarrow{\beta} \text{Po} \xrightarrow{\alpha} \text{Pb}.$$

Geht man für die Herstellung des Radium E von reinen Radium D-Lösungen aus, so erfordert die Reindarstellung eine quantitative Abtrennung vom Ra D und vom Polonium.

Es ist (nach noch nicht veröffentlichten Versuchen von Erbacher und Philipp) keine Schwierigkeit, praktisch absolut Ra D-freies Ra E herzustellen, und die im folgenden zu den Wärmemessungen verwendeten Präparate enthielten im günstigsten Falle nur 0,03 ‰ der Gleichgewichtsmenge an Ra D, im ungünstigsten Falle noch immer weniger als 0,4 ‰. Dagegen ist es nicht gelungen, das Radium E wirklich poloniumfrei zu gewinnen. Eine gewisse geringe Poloniummenge muß notwendigerweise immer vorhanden sein, nämlich diejenige, die während der ein- bis dreistündigen Abscheidung des Ra E (auf in Ra D getauchter Nickelkugel von 2 mm Durchmesser) durch die Nachbildung aus dem Radium E entsteht. Es war aber in allen Fällen eine größere Menge vorhanden, als dieser Nachbildung entspricht, obwohl die Ausgangslösung des Ra D vor jeder

Ra E-Herstellung möglichst sorgfältig von Polonium befreit wurde*. Die jeweils vorhandene Poloniummenge wurde am Anfang und Schluß der Wärmemessung durch galvanometrische Messung des Ionisationsstroms in einem mit Ra C-Präparaten unter genau denselben Meßbedingungen geeichten Kondensator bestimmt, wobei natürlich auf die Verschiedenheit der Reichweiten, die immer vollständig ausgenutzt wurden, korrigiert wurde.

Um die Stärke der Radium E-Präparate zu bestimmen, wurde folgendermaßen vorgegangen. Ra E ist, wie schon erwähnt, ein Zerfallsprodukt der Uran-Radiumreihe. Wenn es gelingt, die Ionisierungsstärke einer Ra E-Menge zu bestimmen, die mit einer bekannten Radiummenge im radioaktiven Gleichgewicht steht, so kann man dann für jedes unter denselben Bedingungen gemessene Radium E-Präparat seine Stärke in Radiumäquivalenten und damit die Zahl der pro Sekunde zerfallenden Atome angeben.

Die ausführliche Beschreibung der Herstellung eines Radium E-Standards, bezogen auf die Gleichgewichtsmenge Radium, wird in einer Veröffentlichung von E. Walling in der ZS. f. phys. Chemie gegeben werden. Hier sei nur kurz der Weg skizziert. Es wurden für Pechblende mehrfach durch chemische Analyse exakte Bestimmungen des Urangehalts ausgeführt. Aus dem Urangehalt wurde der zugehörige Radiumgehalt berechnet unter Zugrundelegung der Beziehung, daß 1 g Uran mit $3{,}33 \cdot 10^{-7}$ mg Radium** im Gleichgewicht steht. Ferner wurde mehrmals das in der Pechblende enthaltene Blei quantitativ abgetrennt, wobei das Bleiisotop Ra D mit abgeschieden wird. Das Blei wurde sorgfältig von allen anderen Metallen gereinigt und der pro Gramm Uran vorhandene Bleigehalt bestimmt. Mehrfache Uran- und Bleianalysen ergaben in guter Übereinstimmung, daß bei der verwendeten Pechblende 1 g Uran 57,7 mg Blei enthielt. Das Blei (+ dem Ra D) wurde so lange lagern gelassen, bis das Ra E wieder vollständig nachgebildet war, das nun in seiner Gleichgewichtsmenge einer angebbaren Radiummenge entsprach. Dann wurden von diesem Blei verschiedene genau gewogene Mengen auf Aluminiumbleche gestrichen und in einem β-Elektroskop gemessen, wobei die β-Strahlen von Ra D nicht mitgemessen wurden und die Wirkung der γ-Strahlen von Ra D verschwindend klein war. Es wurde der Einfluß der vorhandenen Bleimenge genau geprüft, um auf die Bleimenge Null extrapolieren zu können, und durch entsprechende Vergleichsmessungen wurde auch die kleine

* O. Erbacher und K. Philipp, ZS. f. Phys. **51**, 309, 1929.

** B. Heimann und W. Marckwald, Phys. ZS. **14**, 303, 1913.

Korrektur bestimmt, die durch die spezielle Form unserer zu den Wärmemessungen benutzten Ra E-Präparate (Nickelkügelchen von 2 mm Durchmesser) anzubringen war. Auf diese Weise konnten wir feststellen, daß unter den von uns eingehaltenen Meßbedingungen die β-Strahlung der mit 1 mg Radium im Gleichgewicht stehenden Radium E-Menge (niedergeschlagen auf einer Nickelkugel von 2 mm Durchmesser) einer Ionisierungsintensität von 2350 (± 35) Einheiten (in willkürlichem Maß gemessen) entsprach. Diese Zahl ist allen Radium E-Bestimmungen zugrunde gelegt worden. Alle folgenden Intensitätsangaben in Milligrammen sind immer so zu verstehen, daß es sich um die mit der betreffenden Menge von Milligrammen Radium im Gleichgewicht stehenden Menge von Radium E oder Polonium handelt.

Die Wärmemessung und ihre Auswertung. Die Nickelkugel von 2 mm Durchmesser, auf der das RaE abgeschieden war, wurde zum Schutz des Kalorimeters gegen Infektion in einen kleinen Kupfernapf hineingetan, der oben zugedeckt und in den Hohlraum *H* (vgl. Fig. 1 der vorstehenden Arbeit) des einen Kalorimeters eingebracht wurde. Dann wurde die in der vorstehenden Arbeit beschriebene Apparatur zusammengesetzt und ausgepumpt. Nach Erreichen des Gleichgewichtszustandes wurde der Abfall der Wärmeentwicklung verfolgt. Obwohl die Temperaturdifferenz den Änderungen der Wärmeentwicklung so langsam folgt, daß erst nach 14 Minuten der neue Gleichgewichtszustand zur Hälfte erreicht wird, entspricht sie selbst während des stärksten Abfalls des Radiums E bis auf 1 ‰ der jeweiligen Energieentwicklung. Es wurden zwei Präparate beobachtet, von denen das zweite das stärkere war, so daß die Ergebnisse, die mit diesem Präparat gewonnen wurden, größere Genauigkeit haben. Die abgelesenen Ausschläge wurden wegen der kleinen Änderungen der Galvanometerempfindlichkeit auf eine bestimmte Empfindlichkeit umgerechnet. Nötigenfalls wurden sie entsprechend dem Temperaturgang des Wasserbades korrigiert. Die zahlreichen Eichungen des Kalorimeters, die durch Zufuhr fast derselben elektrischen Leistungen während der ganzen Beobachtungsreihe vorgenommen waren, wurden auf dieselbe Galvanometerempfindlichkeit und gleiche Heizspannung umgerechnet und gemittelt. Daraus ergab sich diejenige Wärmeentwicklung in Watt, die im stationären Zustand einem Millimeter Galvanometerausschlag bei der Normalempfindlichkeit entsprach. Mit Hilfe dieser Konstanten konnte die zu jedem Galvanometerausschlag gehörige Wärmeentwicklung pro Sekunde in Watt bestimmt werden. Es war bei der Messung des schwächeren Präparates 1 mm Ausschlag gleich $5{,}416 \cdot 10^{-8}$ Watt mit einem

möglichen Fehler von 4 %; bei der Messung des stärkeren Präparates, da mit geringerer Galvanometerempfindlichkeit gearbeitet wurde, 1 mm gleich $1{,}362 \cdot 10^{-7}$ Watt mit einem Maximalfehler von 3 %. Die Eichausschläge selbst haben nur einen mittleren Fehler ihres Mittelwertes von etwa 0,5 %; durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung der zugeführten Energie entsteht jedoch ein weiterer Fehler, wie in vorstehender Arbeit ausgeführt ist.

Wäre es gelungen, ein RaE-Präparat von bekannter Stärke vollkommen frei von Polonium herzustellen, so wäre für jeden Zeitpunkt die zugehörige Menge des RaE und des nachgebildeten Poloniums für die entwickelte Wärmemenge maßgebend gewesen. Da sich ein poloniumfreies Präparat nicht herstellen ließ, war zur Zeit $t = 0$, zu der die abgeschiedene Menge RaE, $N_E(0)$, gemessen wurde, eine gewisse Menge Po, $N_P(0)$, vorhanden (vgl. Tabelle 1). Diese wurde durch die schon erwähnte Ionisationsmessung bestimmt, wobei die ionisierende Wirkung

Tabelle 1.

$N_E(0)$	$N_P(0)$ am Anfang gemessen	$N_P(0)$ auf β-Strahlen korrigiert	$N_P(0)$ aus der Schlußmessung des Po errechnet	$N_P(0)$ aus ausgeglichener Kurve errechnet
1,71 mg	0,0297 mg	0,0278 mg	0,0303 mg	0,0341 mg
3,98 „	0,0678 „	0,0635 „	0,0657 „	0,0606 „

der viel zahlreicheren β-Strahlen des RaE in beiden Fällen mit 6,5 % des gesamten Ionisationsstromes in Rechnung gestellt wurde, da das Mengenverhältnis von RaE und Po bei beiden Präparaten zufällig das gleiche war. Außerdem wurde am Schluß der Meßreihe, nachdem das RaE bis auf einen geringen Bruchteil zerfallen war, in demselben Kondensator die jetzt vorhandene Menge Polonium bestimmt. Hieraus und aus $N_E(0)$ konnte wieder $N_P(0)$ errechnet werden nach der Formel:

$$N_P(t) = N_P(0)\, e^{-\lambda_P t} + \frac{\lambda_P}{\lambda_E - \lambda_P} N_E(0) \left\{ e^{-\lambda_P \cdot t} - e^{-\lambda_E \cdot t} \right\}, \qquad (1)$$

wo, wie stets im folgenden, für λ_P und λ_E die Werte $2{,}063 \cdot 10^{-4}\, h^{-1}$ bzw. $5{,}78 \cdot 10^{-3}\, h^{-1}$ eingesetzt wurden, entsprechend einer Halbwertszeit von 140,0 bzw. 5,00 Tagen. Zwischen den so errechneten und den direkt gemessenen Werten ergab sich besonders bei dem stärkeren Präparat gute Übereinstimmung (Tabelle 1), wodurch auch die unabhängig davon vorgenommene Bestimmung der Radium E-Stärke als richtig bestätigt wird.

Die gesamte Wärmeentwicklung $W(t)$ des Präparates zur Zeit t wird durch Ra E und Po geliefert nach der Formel:

$$W(t) = N_E(0) \cdot e^{-\lambda_E \cdot t} \cdot \beta + N_P(t) \cdot \alpha, \qquad (2)$$

wo α und β die Wärmeentwicklungen pro Milligramm Polonium bzw. pro Milligramm Ra E und Sekunde sind.

Mit den Werten $v = 1{,}59 \cdot 10^9$ cm/sec, $6{,}061 \cdot 10^{-23}$ für die Loschmidtsche Zahl und $3{,}68 \cdot 10^{10}$* als Zahl der pro Sekunde und Gramm Radium zerfallenden Teilchen ergibt sich einschließlich der Rückstoßenergie $\alpha = 3{,}131 \cdot 10^{-5}$ Watt pro Milligramm Polonium. Für die Umrechnung von Watt pro Milligramm Ra E in Volt (pro primäres β-Teilchen) wurden $\frac{10^{-6}\ \text{Watt}}{3{,}68 \cdot 10^7}$ als Äquivalent 170800 Volt gesetzt, was einem Wert der Elementarladung von $4{,}774 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh. entspricht. Für jeden Meßpunkt ist $W(t)$ und $N_P(t) \cdot \alpha$ mit Hilfe von $N_P(0)$ und $N_E(0)$ nach (1) bekannt, so daß sich die Werte für β ergeben, ohne daß man die Abfallkurve der Wärmeentwicklung benutzen muß.

Rechnet man nun unter Benutzung des aus der Schlußmessung errechneten Wertes von $N_P(0)$ aus den einzelnen Meßpunkten die Energie für ein primäres β-Teilchen aus, so ergibt sich für das schwächere Präparat aus den Messungen der ersten drei Tage ein Wert von im Mittel 339000 Volt. Das stärkere Präparat liefert aus den Messungen der ersten drei Tage im Mittel einen Wert von 328000 Volt mit Schwankungen von $\pm 1\,\%$, während aus einer Messung nach 6,5 Tagen ein Wert von 325500 Volt folgt und die späteren Werte stets kleiner werden aus Gründen, die sich aus der weiteren Diskussion ergeben. Die Übereinstimmung der Werte, die die beiden Präparate liefern, untereinander und mit den Ergebnissen der genaueren Auswertung der gesamten Abfallkurve zeigt, daß ein einziger Meßpunkt, solange das Präparat noch nicht zu sehr abgefallen ist, recht gute Ergebnisse liefert.

Trotzdem wurde auch die Auswertung der gesamten Abfallkurve nach der Methode der kleinsten Quadrate mit zwei zu bestimmenden Konstanten vorgenommen. Aus (1) und (2) folgt

$$W(t) = \alpha \left[N_P(0) + \frac{\lambda_P}{\lambda_E - \lambda_P} \cdot N_E(0) \right] e^{-\lambda_P t} + \left[\beta - \frac{\alpha \lambda_P}{\lambda_E - \lambda_P} \right] N_E(0) \cdot e^{-\lambda_E t} \qquad (3)$$
$$= A \cdot e^{-\lambda_P t} + B \cdot e^{-\lambda_E t}.$$

---

* H. J. Braddick und H. M. Cave, Proc. Roy. Soc. London (A) **121**, 367, 1928.

Die Konstanten A und B wurden mit Hilfe aller Meßpunkte nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, und zwar zunächst in Millimeter Galvanometerausschlag, da die gemessenen Energiewerte ebenfalls in dieser Einheit benutzt wurden. So ergab sich eine berechnete Kurve als Superposition der beiden Exponentialfunktionen; die Abweichungen der Meßpunkte von dieser Kurve betrugen für das schwächere Präparat im Mittel 0,9 mm bei Ausschlägen von 75 bis 50 mm, für das stärkere Präparat im Mittel 0,5 mm bei Ausschlägen von 67 bis 42 mm (das Galvanometer war hier auf geringere Empfindlichkeit eingestellt).

Aus den in Watt umgerechneten Werten von B ergab sich nach (3) als Wert von β für das schwächere Präparat 325 500 und für das stärkere Präparat 340 500 Volt. Aus A ergaben sich als Werte von $N_P(0)$ 0,0341 bzw. 0,0606 mg Polonium (siehe Tabelle 1). In beiden Fällen wurden die gemessenen Werte von $N_E(0)$ der Rechnung zugrunde gelegt.

Um zu erkennen, inwieweit die Korrektion der Ausschläge wegen des Temperaturganges des Wasserbades den Endwert beeinflußt, wurde dieselbe Rechnung auch mit den unkorrigierten Ausschlägen durchgeführt und ergab für das schwächere Präparat 315 500 Volt und 0,0359 mg Polonium, für das stärkere 355 000 Volt und 0,0601 mg Polonium. Die Änderung des Voltwertes beträgt in beiden Fällen etwa 4%, so daß eine Unsicherheit dieser Korrektion um 25% den Voltwert erst um 1% ändern würde.

Um den Einfluß der Ungenauigkeit der einzelnen Größen auf das Resultat zu diskutieren, und zur Begründung dafür, daß eine Auswertung der Kurve mit zwei Konstanten vorteilhaft ist, obwohl A durch die aus den Poloniummessungen folgenden Werte von $N_P(0)$, die nach Tabelle 1 gut miteinander übereinstimmen, eigentlich festgelegt ist, seien die Zahlenwerte für das stärkere Präparat kurz angegeben. Es ergibt sich für den Abfall der Wärmeentwicklung in Millimeter Galvanometerausschlag die Ausgleichskurve

$$W(t) = 47{,}79 \cdot e^{-\lambda_P \cdot t} + 24{,}39 \cdot e^{-\lambda_E t}.$$

Es ist A in Watt $=$

$$6{,}508 \cdot 10^{-6} = \alpha\left[N_P(0) + \frac{\lambda_P}{\lambda_E - \lambda_P} \cdot N_E(0)\right]$$
$$= 3{,}131 \cdot 10^{-5}\,[N_P(0) + 0{,}03701 \cdot 3{,}98].$$

Daraus folgt

$$N_P(0) = \frac{6{,}508 - 4{,}612}{31{,}31} = 0{,}0606\ \text{mg}.$$

Es ist B in Watt =

$$3{,}321 \cdot 10^{-6} = N_E(0)\left[\beta - \frac{\alpha \lambda_P}{\lambda_E - \lambda_P}\right] = \beta\, N_E(0) - 4{,}612 \cdot 10^{-6}.$$

Daraus folgt

$$\beta = \frac{3{,}321 + 4{,}612}{3{,}98} \cdot 10^{-6} = 1{,}993 \cdot 10^{-6} \text{ Watt pro Milligramm Ra E}$$

oder 340500 Volt pro β-Teilchen.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß der errechnete Wert von $N_P(0)$ als Differenz zweier Zahlen ähnlicher Größe sehr stark abhängt von Ungenauigkeiten der Eichkonstanten, des Wertes von $N_E(0)$, der Zerfallskonstanten und der Zahl der zerfallenden Teilchen pro Sekunde und Gramm Radium, während der Wert von β in Volt pro β-Teilchen sich bei Änderung dieser Größen als Summe zweier Zahlen weit weniger ändert. Zum Beispiel ergibt eine Erhöhung des Wattwertes pro Millimeter Ausschlag um 2,3% Übereinstimmung zwischen dem aus der Kurve berechneten und dem aus der Poloniummessung am Schluß gewonnenen Wert von $N_P(0)$, die sich um 8% unterscheiden; dasselbe würde eine Erniedrigung des Wertes für die Zahl der zerfallenden Teilchen um 2,3% bewirken. In beiden Fällen würde sich die Energie pro β-Teilchen nur um 1% erhöhen. Ein Fehler von $N_E(0)$ ändert den aus der Schlußmessung des Poloniums und den aus der Kurve errechneten Wert von $N_P(0)$ in gleicher Weise. Die Poloniummessung am Schluß der Reihe kann ebenfalls einen gewissen Fehler haben, der den Wert von $N_P(0)$ ändern würde.

Legt man, statt A und B aus der Kurve zu bestimmen, A durch den gemessenen Wert von $N_P(0)$ fest, so bedingt das besonders am Schluß der Meßreihe, wenn das Ra E abgeklungen ist, wo jedoch noch viele Punkte beobachtet sind, eine Abweichung zwischen berechneten und gemessenen Werten, die schwer durch eine andere Wahl von B rückgängig gemacht werden kann. Da jedoch die Methode der kleinsten Quadrate den Wert von B so ergibt, daß möglichst weitgehend die Änderung des Wertes von A ausgeglichen wird, ändert sich B und damit der Wert von β recht erheblich.

Vergleicht man die gemessene Wärmeenergie am Schlusse der Meßreihe, wenn das Ra E abgefallen ist, mit der aus der gemessenen Poloniumaktivität berechneten, so ergibt sich eine Differenz von 2,6%, die entweder auf einem Fehler in der Eichkonstanten, oder in der Zahl der zerfallenden Teilchen, oder in der Poloniummessung beruhen muß. Bei dem schwächeren Präparat ist diese Differenz von gleicher Größe, aber entgegengesetzten Vorzeichen als bei dem stärkeren; die Abweichungen

zwischen den aus der Schlußmessung des Poloniums und der Ausgleichskurve sich ergebenden Werten von $N_P(0)$ liegen bei den beiden Präparaten ebenfalls in entgegengesetztem Sinn. Daher ist es am wahrscheinlichsten, daß der Fehler zum größten Teil in der Ungenauigkeit der absoluten Eichung des Kalorimeters zu suchen ist.

Als Nebenresultat ergibt sich aus den vorstehenden Messungen auch die Zahl der von einem Gramm Radium in der Sekunde zerfallenden Atome, da ja am Schlusse jeder Wärmemessung die von dem vorhandenen Polonium entwickelte Wärmeenergie gemessen und unabhängig davon durch die Ionisationsmessungen die Stärke des Poloniums in Radiumäquivalenten bestimmt wurde. Für das schwächere Präparat wurde der Wert $3{,}78 \cdot 10^{10}$, für das stärkere $3{,}58 \cdot 10^{10}$ erhalten. Das Mittel aus beiden ist $3{,}68 \cdot 10^{10}$ Die gute Übereinstimmung dieses Wertes mit den von anderer Seite nach Zählmethoden gewonnenen Werten darf indes nicht zu hoch bewertet werden, da unsere Messungen mit einem Fehler von maximal 5 % behaftet sein können.

Tabelle 2.

Präparat	Volt pro β-Teilchen	
	1	2
1,713 mg	339 000	325 500
3,98 „	328 000	340 500

In Tabelle 2 sind die erhaltenen Werte für die mittlere Energie eines primären β-Teilchens von Ra E zusammengestellt. Spalte 1 enthält die Werte, die aus den Meßpunkten der ersten Tage mit Hilfe des gemessenen Wertes von $N_P(0)$ gewonnen wurden, Spalte 2 die Werte, die sich bei der Ausgleichsrechnung mit zwei willkürlichen Konstanten ergaben. Das arithmetische Mittel dieser vier Zahlen beträgt 333000 Volt pro β-Teilchen. Da jedoch dem für das stärkere Präparat gewonnenen Ergebnis die größere Genauigkeit zuzuschreiben ist, wird der wahrscheinlichste Wert 337000 Volt pro β-Teilchen sein mit einer Fehlergrenze, die maximal $\pm$ 20000 Volt (6 %) betragen dürfte, wahrscheinlich aber geringer ist. Dieser Wert, der durch absolute Messungen gewonnen wurde, befindet sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem Wert von 344000 Volt $\pm$ 10 % pro β-Teilchen, den Ellis und Wooster als den zuverlässigsten angeben.

Die γ-Strahlung von RaE. Die Tatsache, daß die Kern-β-Strahlen primär in ihren Energiewerten über einen weiten Bereich verteilt sind, zeigt, daß die Zerfallsprozesse für α- und β-Strahlen in irgendeiner

Hinsicht verschieden verlaufen müssen. Aber wie immer der eigentliche β-Zerfall beschaffen sein mag, so führt jede Theorie, solange man an der exakten Gültigkeit des Energiesatzes festhält, zu der Forderung, daß der kontinuierlich verteilten β-Strahlenenergie ein kontinuierliches γ-Strahlenspektrum entsprechen muß, derart, daß für jeden einzelnen Atomkern die gesamte Energieabgabe doch wieder die gleiche wird. Beim Radium E sollte daher eine starke kontinuierliche γ-Strahlung vorhanden sein, deren Intensitätsmaximum, wie schon oben erwähnt, bei einer Wellenlänge von etwa $2 \cdot 10^{-10}$ cm liegen müßte. Es sind im hiesigen Institut von S. Bramson genaue Versuche angestellt worden, um eine etwa vorhandene kontinuierliche γ-Strahlung beim Radium E nachzuweisen. Es wurde nur eine ganz schwache γ-Strahlung im Wellenlängengebiet von rund $5 \cdot 10^{-10}$ cm gefunden. Da für diese Messungen aus bestimmten Gründen ein relativ kleines Ionisierungsgefäß aus Aluminium verwendet wurde, könnte der Einwand erhoben werden, daß eine kurzwellige γ-Strahlung möglicherweise hierbei nur zu sehr geringem Bruchteil erfaßt und damit der Beobachtung entzogen wird.

Es wurde daher folgender Versuch ausgeführt, der geeignet scheint, die Frage nach dem Vorhandensein einer γ-Strahlung von $2 \cdot 10^{-10}$ cm oder kleinerer Wellenlänge eindeutig zu entscheiden. Nach den Messungen von Ellis sowie von Skobelzyn* steht es fest, daß die durch 1 cm Blei gefilterte γ-Strahlung von Radium B + C eine mittlere Wellenlänge besitzt, die sicher kleiner ist als $2 \cdot 10^{-10}$ cm, so daß unter gleichen Bedingungen ihre Absorptionswahrscheinlichkeit praktisch nicht günstiger sein kann als die der beim Radium E gesuchten γ-Strahlung.

Es wurde nun die durch 1 cm Blei gefilterte γ-Strahlung von 0,86 mg Radium durch einen Spalt von 36 cm Länge und 1 cm² Querschnitt auf ein in 2,5 m Entfernung aufgestelltes kleines Geiger-Müllersches Zählrohr fallen gelassen und die Zahl der Ausschläge pro Minute (natürlich korrigiert auf spontane Ausschläge, Höhenstrahlung usw.) bestimmt. Der Spalt war hierbei aus 15 cm dicken Eisenplatten gebildet und Zählrohr sowie Präparat waren zwischen 10 cm starken Eisenplatten eingebaut. Es wurde daher nur die primäre, durch den Spalt laufende γ-Strahlung gemessen. Dann wurde unter genau denselben Bedingungen ein Radium D + E-Präparat von 7,5 mg Stärke untersucht, nur war statt der Bleifilterung 1,6 cm Aluminium vorgeschaltet, um die weichen γ-Strahlen von Radium D möglichst zu absorbieren, ohne eine härtere

* D. Skobelzyn, ZS. f. Phys. 58, 595, 1929.

γ-Strahlung merklich zu beeinflussen. Für die 0,86 mg Radium wurden 20 Ausschläge pro Minute beobachtet, für die 7,5 mg Ra E 0,7 Ausschläge, von denen sicher noch ein Teil von den γ-Strahlen des Radium D herrührte und ein weiterer Teil der oben erwähnten schwachen γ-Strahlung von $5 \cdot 10^{-10}$ cm Wellenlänge zugeschrieben werden muß. Daraus folgt, daß, wenn Radium E überhaupt eine γ-Strahlung im Gebiet von $2 \cdot 10^{-10}$ cm oder kürzeren Wellenlängen besitzt, diese jedenfalls nur weniger als $4^0/_{00}$ der von der Gleichgewichtsmenge von Ra B + C bei Filterung durch 1 cm Blei emittierten Zahl von Quanten entsprechen kann.

Es sei hier noch betont, daß wir durch besondere Messungen festgestellt haben, daß das von uns verwendete Zählrohr auf γ-Strahlung von $4{,}7 \cdot 10^{-11}$ cm mit Sicherheit und vermutlich quantitativ anspricht, wie es auch zu erwarten ist, da das Geiger-Müllersche Zählrohr ja auch die Höhenstrahlung registriert.

Es ist damit wohl recht sichergestellt, daß das Radium E keine kontinuierliche γ-Strahlung besitzt, die einen Energieausgleich für die Inhomogenität der primären β-Strahlen bilden könnte.

Zusammenfassung.

1. Es wird durch kalorimetrische Messungen eine Absolutbestimmung der Energie durchgeführt, die ein primäres β-Teilchen des Radium E im Mittel besitzt. Die Kenntnis der Zahl der pro Sekunde zerfallenden Radium E-Atome wird durch Herstellung von in Radiumäquivalenten geeichten Standardpräparaten gewonnen.

2. Als wahrscheinlichster Wert für die mittlere Energie eines primären β-Teilchens des Radium E werden 337000 Volt $\pm$ 6% gefunden, in guter Übereinstimmung mit dem von Ellis und Wooster erhaltenen Wert von 344000 Volt $\pm$ 10%.

3. Da das magnetische Spektrum der β-Strahlen sich über einen Energiebereich von rund 1 Million Volt bis 200000 Volt herab erstreckt und die durch Wärmemessungen erhaltene Energie nicht der maximalen, sondern einer sehr viel kleineren Geschwindigkeit entspricht, müssen die primären β-Strahlen schon die Atomkerne mit kontinuierlich verteilten Energien verlassen. Damit bestätigt sich die Annahme von Ellis, daß der β-Strahlenzerfall nicht durch eine definierte β-Strahlenenergie charakterisiert ist.

4. Es wird durch besondere Versuche festgestellt, daß Ra E kein kontinuierliches γ-Strahlenspektrum emittiert, das die Inhomogenität der in Form von β-Strahlung abgegebenen Zerfallsenergie kompensieren könnte.

5. Aus der Messung der Wärmemenge, die zwei geeichte Poloniumpräparate entwickelten, ergibt sich die Zahl der pro Gramm Radium in der Sekunde zerfallenden Atome im Mittel zu $3{,}68 \cdot 10^{10}$ mit einem maximalen Fehler von 5% für die Einzelmessung.

Herrn Dr. K. Donat danken wir herzlich für die Ausführung zahlreicher Ablesungen bei den Wärmemessungen.

Der Elektrophysik-Ausschuss der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat uns die Mittel für die Anschaffung der wichtigsten Apparate zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank zum Ausdruck bringen möchten.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode.

Von **H. Pose** in Halle.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1929.)

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen über die Ausbeuten an Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff bei Verwendung von Polonium als α-Strahler beschrieben, die mit Hilfe des Duantenelektrometers nach der Rückwärtsmethode angestellt wurden. Die Ergebnisse sind so, daß Al, Be und Fe eine geringe Zahl von H-Teilchen unter einem Winkel von 135° zwischen Primär- und Sekundärstrahl und bei 43,3 mm Luft Absorption liefern, in der Größenordnung von $5 \cdot 10^{-8} \frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$. Die Ergebnisse werden im Vergleich zu den von anderen Beobachtern erhaltenen Resultaten diskutiert.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von G. Hoffmann und dem Verfasser ist das Duantenelektrometer zum Nachweis einzelner H-Teilchen verwandt worden*. Die Brauchbarkeit der Methode zur Messung von Atomtrümmern konnte durch eine Reihe von Beobachtungen an H-Teilchen aus Aluminium, die durch die α-Strahlung des Poloniums erzeugt wurden, nachgewiesen werden. Ein Hauptvorteil dieser Methode ist die große Sicherheit, mit der man die H-Teilchen von den α-Teilchen unterscheiden kann. Die Verwendung des Duantenelektrometers gestattet es, die von einem einzelnen H- oder α-Teilchen beim Durchlaufen der Ionisationskammer erzeugten Ionenmengen direkt zu messen. Auf Grund des Unterschiedes des Ionisationsvermögens der α- und H-Teilchen pro Wegeinheit, der mindestens 4 : 1 beträgt, ist eine Unterscheidung der α- und H-Teilchen, wenn sie in der Ionisationskammer nahezu dieselben Wege zurücklegen, ohne weiteres möglich.

Wie der Verfasser bei Untersuchungen an Atomtrümmern aus Al zeigen konnte**, ist die Messung des Ionisationsvermögens der H-Teilchen für die Deutung der Absorptionskurven von Atomtrümmern sehr wichtig.

Nachdem sich nun die Brauchbarkeit dieser Methode durch eine Reihe von Untersuchungen ergeben hat, wurden Messungen nach der Rückwärtsmethode an den Elementen Al, Be, Fe und C angestellt, über deren Ergebnisse im folgenden berichtet werden soll. Die bei diesen Elementen von den verschiedenen Forschern gefundenen Resultate diffe-

---

* G. Hoffmann und H. Pose, ZS. f. Phys. **56**, 405, 1929.

** H. Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.

rieren sowohl bezüglich der Zahl der Atomtrümmer als auch ihrer Reichweite besonders stark. Die vorliegenden Untersuchungen sollen zur Klärung der Ursachen dieser Unterschiede in den Ergebnissen beitragen.

Apparatur. Die Meßanordnung war dieselbe, die bei den früheren Untersuchungen verwandt wurde. In die hohlkugelförmige Ionisationskammer ragte als Auffangelektrode ein Kupferdraht von 0,4 mm Dicke, der durch ein kurzes evakuiertes Zwischenstück hindurch mit dem System des Elektrometers verbunden war. Fig. 1 zeigt die Ionisationskammer I mit dem Aufsatz II für die Rückwärtsversuche. Dieser Aufsatz besteht aus einem evakuierbaren Messingkörper *K*, der auf die Ionisationskammer aufgekittet ist. Der Messingkörper hat in der Mitte eine Bohrung, die in einer Länge von 5 mm 10 mm weit ist und unten in einer Länge von 1 mm 5 mm weit ist. In den oberen Teil der Bohrung ist ein Gewinde geschnitten, in das ein Rohrstück von 5 mm lichter Weite paßt. Zwischen das Rohrstück und den Rand der Bohrung ist, wie aus der Figur ersichtlich, die Verschlußfolie der Kammer gekittet, die durch Anziehen des Rohrstückes festgehalten wird.

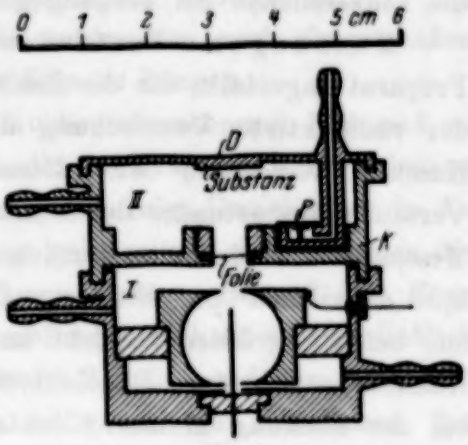


Fig. 1.

Der Präparathalter ist an dem Deckel *D* befestigt und durch einen besonderen Pumpansatz zu evakuieren. In dies Rohrstück ist der Präparatbehälter hineingeschraubt, das Einsetzen des Präparates kann also außerhalb des Apparates geschehen. Durch diese Anordnung ist eine Verseuchung der Apparatur beim Einsetzen des Präparates weitgehend vermieden. Die Evakuierung der beiden getrennten Räume geschah durch verschiedene Zuleitungen, die nach längerem Weg in einem großen Gefäß miteinander kommunizierten, so daß eine Verseuchung des Apparates durch die Pumpwege hindurch sehr unwahrscheinlich wurde.

Als Füllgas für die Ionisationskammer war wieder Kohlensäure gewählt worden, die in langsamem Strome die Kammer durchspülte.

Die Ladungsempfindlichkeit des Elektrometers betrug bei einem Skalenabstand von 2 m im Mittel 3100 Elementarquanten pro Millimeter. Es scheint, daß dieser Wert bei den üblichen Systemen eine obere Grenze für die Empfindlichkeit darstellt. Es ist wohl möglich, durch noch weiter gehende Labilisierung die Ladungsempfindlichkeit weiterzutreiben, aber

dieser Vorteil kann nur dadurch erreicht werden, daß die Skale sehr inhomogen wird und daß die Einstelldauer, die jetzt etwa 40 sec beträgt, stark wächst; sie nimmt bis zu einigen Minuten zu, wenn man nur auf 2000 Elementarquanten pro Millimeter herunterzukommen versucht. Beim Durchlaufen der Ionisationskammer erzeugt ein H-Teilchen, da ja seine Wege in der Ionisationskammer je nach dem Eintrittswinkel verschieden lang sind, nach früheren Messungen etwa 8000 bis 25000 Ionen, so daß die Einzeleffekte bei der angegebenen Empfindlichkeit gut meßbar sind.

Messungen. Zunächst wurde eine Reihe von Messungen ohne Präparat angestellt, um die Zahl der α-Teilchen zu ermitteln, die infolge der radioaktiven Verseuchung des Materials und des Füllgases in der Kammer vorhanden ist. Diese Messungen, die zur Kontrolle des Verseuchungszustandes der Kammer immer wieder zwischen den anderen Messungen wiederholt wurden, ergaben im Mittel eine Zahl von 2,03 α-Teilchen pro Stunde. Diese verhältnismäßig geringe Zahl ist nur bei allergrößter Vorsicht und häufiger sorgfältigster Reinigung der Kammer zu erhalten. Die Zahl der Verseuchungsteilchen muß namentlich bei der Messung kleiner Effekte, um die es sich hier handelt, genau bestimmt sein. Die Verseuchungsteilchen durchsetzen die Ionisationskammer in beliebigen Richtungen und erzeugen daher, da ihre Wege verschieden lang werden, im Elektrometer Ausschläge verschiedener Größe, also auch solche von der Größe der zu untersuchenden H-Teilchen. Schwankt die Zahl der Verseuchungsteilchen, oder ist sie in dem Ionenmengenbereich, in dem die zu untersuchenden Teilchen auftreten, innerhalb der durch die statistische Schwankung der Teilchenzahlen bedingten Fehlergrenzen des gesuchten Effektes, so ist eine Ermittelung der Zahl der H-Teilchen, die aus Differenzmessungen mit und ohne Präparat erfolgt, nicht mehr möglich.

Die zu verschiedenen Zeiten angestellten Messungen der Zahl der Verseuchungsteilchen zeigten keine Abweichung untereinander außerhalb der Fehlergrenzen. Der durch die statistische Schwankung der Teilchenzahl gegebene mittlere relative Fehler ist $\frac{1}{\sqrt{m}}$, wo m die mittlere Zahl der Teilchen einer Versuchsreihe ist. Eine Häufung des Beobachtungsmaterials hat also nur innerhalb gewisser Grenzen Sinn.

Zur Untersuchung der Atomtrümmer wurde in den Präparatbehälter ein Poloniumpräparat von 2400 elst. Einh. gekittet, das mit einer Glimmerfolie von 4,2 mm Luftäquivalent (0°, 760 mm) verschlossen war. Die zu untersuchende Substanz wurde an den Deckel des Apparates

gekittet. Untersucht wurden Aluminium als 30 μ-Folie von Heraeus, Berylliummetall in Form kleiner Plättchen von Siemens und Halske, Eisen und Kohlenstoff als Elektrographit von den Siemens-Planiawerken*.

Der Winkel zwischen Primärstrahl und Sekundärstrahl betrug im Mittel 135°. Der Winkelbereich der α-Teilchen, die auf den für die Emission von H-Teilchen in Betracht kommenden Teil der Substanz gelangten, beträgt 38,6°. Der halbe Öffnungswinkel, innerhalb dessen die H-Teilchen in die Ionisationskammer gelangen, beträgt 24,1°. Die Winkelbereiche mußten so groß gewählt werden, um noch einigermaßen geringe Ausbeuten an H-Teilchen nachweisen zu können.

Einige Schwierigkeiten macht die Ausbeuteberechnung. Es muß zu diesem Zweck nämlich über drei Flächen, die des Präparates, der Substanz und der Kammeröffnung gemittelt werden, was einige Unsicherheit in die Angaben hineinbringt. Die Ausrechnung geht so vor sich, daß man die in Betracht kommenden Flächen in Zonen zerlegt, die auf jede Zone gelangende bzw. von ihr ausgehende Strahlung berechnet und schließlich den Mittelwert bildet. Bei dem angegebenen Apparat und dem benutzten Poloniumpräparat von 2400 elst. Einh. entsprach ein H-Teilchen, das pro Stunde in der Kammer beobachtet wurde, einer Ausbeute von $8{,}9 \cdot 10^{-8} \frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$, wenn man die Ausbeute unter der bisher üblichen Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Atomtrümmer über alle Winkelbereiche auf den ganzen Raumwinkel umrechnet.

Zunächst wurde eine Reihe von Messungen mit Aluminium ausgeführt. An den Deckel des Apparates war eine Al-Folie von 30 μ Dicke gekittet, die Kammer war mit einer Glimmerfolie von 5 mm Luftäquivalent verschlossen. Die Registrierungen zeigten eine große Zahl von Teilchen, die mit der Zeit zunahm. Durch Ausmessen der Teilchengrößen und Fortnehmen des Präparates konnte festgestellt werden, daß es sich um α-Teilchen handelte, herrührend von einer langsam zunehmenden Verseuchung im Raume II des Apparates. Trotz sorgfältigster Reinigung des Apparates und sorgfältigsten Verschlusses des Präparates gelang es nicht, eine mit der Zeit langsam zunehmende Verseuchung zu vermeiden. Bei der geringen Zahl der Atomtrümmer und der großen Zahl der α-Teilchen gelang es nicht, die Verseuchungsteilchen von den zu untersuchenden H-Teilchen so zu trennen, daß sich Aussagen über deren Anzahl machen lassen. Es wurde deshalb außerhalb der Reichweite der

* Den drei genannten Firmen sei auch an dieser Stelle für ihr freundliches Entgegenkommen bestens gedankt.

Tabelle 1.

Laufende Nummer . .		262	263	266	269	271	Mittelwert
Gesamtzahl der beob. Teilchen . .		26	21	40	39	35	161
Gesamtzeit Minuten .		845	680	1117	948	1152	4742
Stündlich beobachtete Teilchenzahlen in den nebenstehenden Ionenklassen.	0—10	0,14	0,09	0,32	0,25	0,41	0,27
	. 10^3 EQ	52,8 %	56,8 %	46 %	50 %	45,4 %	22,3 %
	10—20	0,35	0,53	0,59	0,76	0,57	0,57
	. 10^3 EQ	35,2 %	37,8 %	30,7 %	33,4 %	30,2 %	14,9 %
	20—30	0,28	0,35	0,32	0,51	0,26	0,34
	. 10^3 EQ	45,3 %	48,7 %	39,4 %	43 %	39 %	19,2 %
	30—40	0,35	0,26	0,27	0,32	0,21	0,28
	. 10^3 EQ	49,4 %	53,1 %	42,9 %	46,7 %	42,4 %	20,8 %
	40—50	0,28	0,35	0,22	0,25	0,10	0,23
	. 10^3 EQ	55,8 %	60 %	48,5 %	52,8 %	48 %	23,6 %
	50—60	0,21	0,26	0,21	0,19	0,05	0,18
	. 10^3 EQ	65 %	70 %	56,5 %	61,5 %	56 %	27,5 %
	60—70	0,14	0	0,11	0,19	0,10	0,11
	. 10^3 EQ	79 %	—	68,6 %	74,6 %	67,8 %	33,3 %
	70—80	0,07	0	0,11	0	0,10	0,06
	. 10^3 EQ	105 %	—	91,5 %	—	90,5 %	44,6 %

α-Teilchen beobachtet, die Ionisationskammer wurde verschlossen mit einer Folie von 37,7 mm Luftäquivalent (0°, 760 mm). Zwischen Folie und Kammeröffnung beträgt der Abstand 4 mm in Kohlensäure, so daß die H-Teilchen bis zum Eintritt in die Kammer eine Absorption von 43,3 mm Luft (0°, 760 mm) erfahren.

Sämtliche Messungen mit dem Rückwärtsapparat wurden bei der genannten Absorption angestellt.

Ergebnisse. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse der Registrierungen von Verseuchungsteilchen zusammengestellt. Die Größe der Teilchen wurde mit dem von H. Ziegert beschriebenen Meßapparat* aus den Registrierkurven ausgemessen, und sie wurden nach ihren Ionenmengen geordnet in Klassen zu je 10000 Ionen. In den Vertikalreihen sind die zu einer Registrierung gehörenden Werte angegeben, in der letzten Reihe die aus allen Registrierungen errechneten Mittelwerte. In der ersten Horizontalreihe sind die laufenden Nummern der Registrierblätter eingetragen, in der zweiten die Gesamtzahl der auf einem Registrierblatt ausgemessenen Teilchen und in der dritten die Zeitdauer, über die sich eine Registrierung erstreckte. In den Reihen 4 bis 11 sind die in den einzelnen Ionenklassen von 0 bis 80000 Ionen stündlich beobachteten

* Hans Ziegert, ZS. f. Phys. **46**, 677, 1928.

mittleren Teilchenzahlen verzeichnet. Unter den stündlichen Teilchenzahlen sind angegeben die zugehörigen aus der statistischen Schwankung der mittleren Besetzungszahlen der einzelnen Klassen resultierenden Fehler, die nach der oben genannten Beziehung, aus der sich der mittlere relative Fehler zu $\frac{1}{\sqrt{m}}$ ergibt, aus den mittleren Besetzungszahlen errechnet

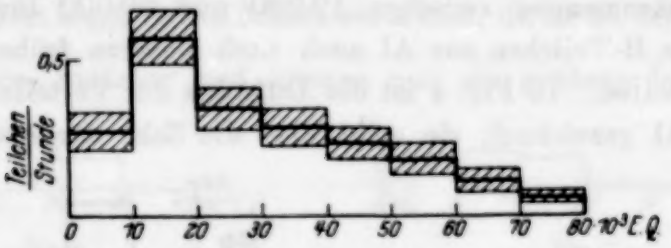


Fig. 2. Statistik über die Verseuchungsteilchen.

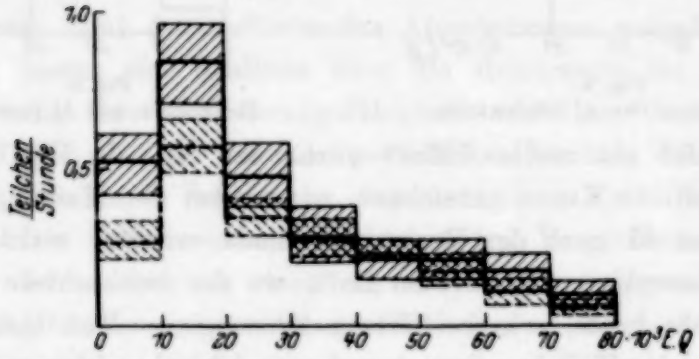


Fig. 3. —— Al-Teilchen. —— Verseuchungsteilchen.

wurden. Man sieht, daß die Abweichungen der beobachteten Werte von dem in der letzten Reihe verzeichneten Mittelwert tatsächlich, bis auf einige Ausnahmen in sehr schwach besetzten Klassen, im Bereich der angegebenen Fehlergrenzen liegen. Die zu untersuchenden H-Teilchen sind zu erwarten in dem Bereich zwischen 8000 und 25000 Ionen und innerhalb dieses Bereiches liegt der von den Verseuchungsteilchen herrührende Effekt gut in den erlaubten Fehlergrenzen.

In Fig. 2 ist das Ergebnis dieser Messungen an Verseuchungsteilchen so dargestellt, daß als Ordinaten die aus dem Mittelwert sich ergebenden stündlichen Teilchenzahlen mit ihrem Fehlerbereich, als Abszissen die Ionenmengen aufgetragen sind. Der Fehler in den einzelnen Ionenklassen ist, wie aus der Figur und der Tabelle zu ersehen, etwa 20 % bei Klassen bis zu 50000 Ionen, bei höheren Ionenmengen wird er größer. Um die Fehler auf die Hälfte zu reduzieren, müßte man die Messungen über die vierfache Zeit erstrecken, das heißt, es wären wochenlange Registrierungen nötig, wovon zunächst abgesehen wurde.

Die Messungen mit Aluminium zeigten eine geringe Zunahme der Teilchenzahlen bei Ionenmengen zwischen 0 und 30000. In Fig. 3 ist die zugehörige Verteilungskurve mit den mittleren Fehlern in den einzelnen Ionenklassen dargestellt. Darunter ist die Verteilungskurve der Verseuchungsteilchen gezeichnet. Man sieht, daß außerhalb der Fehlergrenzen eine Anzahl von Teilchen hinzugekommen ist, deren Hauptzahl bei Ionenmengen zwischen 10000 und 20000 Ionen liegt, also dort, wo die H-Teilchen aus Al auch nach unseren früheren Messungen vorhanden waren. In Fig. 4 ist die Differenz der Verteilungskurven mit und ohne Al gezeichnet, sie zeigt also die Zahl der Atomtrümmer an.

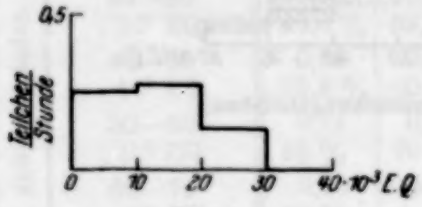


Fig. 4.
H-Teilchen aus Al (rückwärts).

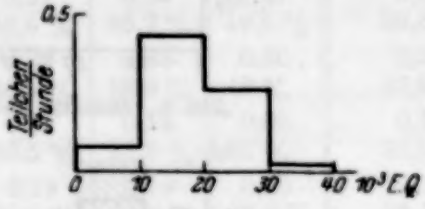


Fig. 5.
H-Teilchen aus Al (vorwärts).

Man sieht, daß ein reeller Effekt vorhanden ist. In Fig. 5 ist in derselben Weise eine Kurve gezeichnet, wie sie bei der Messung von Atomtrümmern aus Al nach der Vorwärtsmethode erhalten wurde, und zwar bei einer Absorption von 52,1 cm Luft, wo der beobachtete Effekt etwa dieselbe Größe hatte, wie bei diesen Messungen. Man sieht, daß dort die Streuung der Teilchen kaum geringer ist, obwohl man in dem Bereich, in dem der Meßpunkt liegt, einen recht homogenen Strahl von Teilchen mit Restreichweiten von etwa 7 cm hat. Die Streuung der Teilchengrößen rührt zum Teil daher, daß die Wege der einzelnen Teilchen in der Ionisationskammer verschieden lang sind. Da die Winkelbedingungen für die eintretenden Teilchen in beiden Fällen etwa dieselben sind, sieht man aus dem Vergleich der Fig. 4 und 5, daß bei dem Rückwärtsversuch die Streuung der Teilchengrößen eine normale ist, die Verteilungskurve für den letztgenannten Fall ist aber gegenüber der für die Vorwärtsmessung nach kleineren Ionenmengen verschoben. Dies letztere kann daran liegen, daß ein Teil der H-Teilchen eine zu geringe Reichweite hat, um die Kammer durchsetzen zu können.

Die Gesamtzahl der H-Teilchen beträgt 0,65 pro Stunde, die Ausbeute würde also, gemäß dem oben angegebenen Wert, daß ein H-Teilchen pro Stunde eine Ausbeute von $8{,}9 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ liefert, $5{,}8 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ betragen.

Die in gleicher Weise ausgewerteten Ergebnisse bei Beryllium und Eisen zeigen Fig. 6 und 7. Auch hier liegen die gemessenen Effekte außerhalb der Fehlergrenzen, beim Beryllium liegen die Teilchen bei höheren Ionenzahlen als beim Eisen und beim Aluminium. Die Ausbeuten betragen beim Be $2{,}4 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$ und beim Eisen $2 \cdot 10^{-8}$ $\frac{\text{H-Teilchen}}{\alpha\text{-Teilchen}}$. Die angegebenen Zahlenwerte sind, da sie an der Grenze des Meßbaren liegen, unsicher und können nur als größenordnungsmäßige

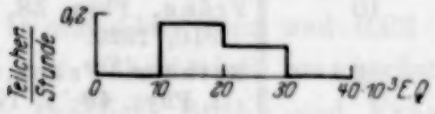


Fig. 6.
H-Teilchen aus Be.

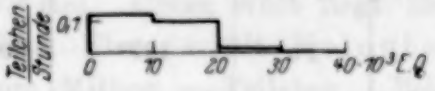


Fig. 7.
H-Teilchen aus Fe.

Angabe für die Zahl der auftretenden Atomtrümmer aufgefaßt werden. Ebensowenig lassen sich Schlüsse über die Reichweite der H-Teilchen aus der Messung ihrer Ionisierungsfähigkeit anstellen, denn man kann nicht die Teilchen, die in der Kammer stecken bleiben, erfassen. Dies wäre nur möglich durch Änderung, also in unserem Falle Erhöhung der Absorption. Die Teilchenzahl nimmt aber bei Vergrößerung der Absorption um 2 cm schon so stark ab, daß kaum einigermaßen sichere Schlüsse bezüglich ihrer Anzahl angestellt werden können. Die Anzahl der H-Teilchen, wenn solche überhaupt vorhanden sind, bleiben dann innerhalb der Schwankungsgrenzen der Verseuchungsteilchen.

Die Versuche, die angestellt wurden, um Kohlenstoff zu zertrümmern, verliefen durchweg negativ. Bei der Auswertung der Registrierblätter ergab sich kein positiver Effekt, der außerhalb der Schwankungen lag.

Diskussion der Ergebnisse. In Tabelle 2 ist eine Reihe von Ergebnissen, die bei Zertrümmerungsversuchen der vier beschriebenen Elemente von anderen Beobachtern gefunden wurden, zusammengestellt. Beim Vergleich solcher Ergebnisse ist darauf zu achten, daß nur dann Übereinstimmung zu erwarten ist, wenn die Energien der verwendeten Primärstrahlen gleich sind und wenn die Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahlung dieselben sind. Dasselbe gilt auch für die Größe der Winkelbereiche bei der Primär- und Sekundärstrahlung. Auf diese Punkte ist vor einiger Zeit von Kirsch und Pettersson hingewiesen worden*. Völlige Gleichheit der genannten Bedingungen ist wohl selten bei den Versuchen verschiedener Forscher zu finden, weshalb bei der-

* G. Kirsch und H. Pettersson, ZS. f. Phys. **51**, 669, 1928.

Tabelle 2.

Ausbeuten an Atomtrümmern nach der Rückwärtsmethode.

Element	α-Strahlen	Winkel zwischen Primär- und Sekundärstrahl	Absorption der H-Teilchen mm Luft	Ausbeute pro 10^6 α-Teilchen	Beobachter
Al . .	Po	$> 82^0$	24	31,8	Holoubek, ZS. f. Phys. **42**, 716, 1927.
Al . .	Po	140—160°	45	10	Schmidt, ebenda **42**, 721, 1927.
Al . .	6,3 cm	125°	40—90	10	Fränz, Phys. ZS. **30**, 810, 1929.
Al . .	Po	127°	40—80	2,4	Bothe und Fränz, ZS. f. Phys. **49**, 1, 1928.
Al . .	Ra C	—	40—80	2	Rutherford u. Chadwick, Proc. Roy. Soc. **36**, 417, 1924.
Al . .	3,0 cm	135°	43,3	0,06	Pose.
Be . .	Po	$> 82^0$	18	17,2	Holoubek, l. c.
Be . .	Ra C	$> 90^0$	5	4—5	Pettersson, ZS. f. Phys. **42**, 687, 1927.
Be . .	Po	127°	10	4	Bothe und Fränz, l. c.
Be . .	Ra C	90°	43	$< 0{,}2$	Chadwick, Phil. Mag. **2**, 1056, 1926.
Be . .	3,0 cm	135°	43,3	0,02	Pose.
Fe . .	Ra Em	80—150°	—	doppelt soviel wie Al	Stetter, ZS. f. Phys. **42**, 741, 1927.
Fe . .	Po	$> 82^0$	41	22,5	Holoubek, l. c.
Fe . .	Po	127°	40	2	Bothe und Fränz, l. c.
Fe . .	3,0 cm	135°	43,3	0,02	Pose.
C . .	Po	$> 82^0$	20	15,7	Holoubek, l. c.
C . .	Ra C	90°	40	6	Pettersson, l. c.
C . .	Ra C	$> 90^0$	40	< 1	Chadwick, l. c.
C . .	Po	127°	14	2	Bothe und Fränz, l. c.
C . .	3,0 cm	135°	43,3	$< 0{,}01$	Pose.

artigen Vergleichen nur annähernde Übereinstimmungen zu erwarten sind. Wie die Tabelle zeigt, sind bei den dort eingetragenen Meßergebnissen wenigstens ähnliche Bedingungen vorhanden, auf Grund deren eine größenordnungsmäßige Übereinstimmung zu erwarten wäre. Die verwendeten Methoden sind die Szintillationsmethode, der Geigersche Spitzenzähler in der Anordnung von Bothe und Fränz, die Wilsonkammer und das Duantenelektrometer. Mit dem Röhrenelektrometer von Stetter sind bisher nur eine Reihe von Beobachtungen an Atomtrümmern aus Aluminium nach vorwärts ausgeführt worden.

Die Tabelle zeigt, daß selbst die Ergebnisse, die von verschiedenen Beobachtern nach derselben Methode gefunden wurden, erheblich untereinander differieren. Die Werte liegen so, daß in Wien in allen Fällen erheblich höhere Ausbeuten gefunden wurden als in Cambridge. Auch die von Holoubek mit der Wilsonkammer erhaltenen Werte liegen der Größenordnung nach den in Wien nach der Szintillationsmethode gefundenen Werten nahe. Bei Al ergab sich, daß bei etwa derselben Absorption, die hier verwandt wurde, die Ausbeutewerte zwischen 31,8 und 0,06 pro Million α-Teilchen liegen, beim Beryllium zwischen 17,2 bei 18 mm Absorption und 0,02 bei 43,3 mm. Unser Wert liegt hier dem von Chadwick am nächsten. Beim Eisen erhält Holoubek 22,5 Teilchen, Bothe und Fränz 2 pro Million α-Teilchen. Beim Kohlenstoff findet Pettersson bei 40 mm Absorption 6, Chadwick bei derselben Absorption weniger als 1 pro Million α-Teilchen.

Die Abweichungen zwischen den in Cambridge und in Wien gefundenen Werten bei Verwendung derselben Methode sind schwer zu erklären. Als Hauptgrund für diese Abweichungen ist anzusehen, daß die außerordentlich anstrengenden Szintillationsbeobachtungen an die Grenze des physisch zu leistenden heranreichen, wo individuelle Schwankungen unvermeidlich sind. Die Cambridger Ergebnisse stimmen mit den nach den elektrischen Beobachtungen gefundenen Werten von Bothe und Fränz und unseren besser überein. Die Werte, die Rutherford und Chadwick und Bothe und Fränz erhielten, liegen etwa an der Grenze der Meßbarkeit ihrer Methoden, so daß die von ihnen angegebenen Daten zum Teil Höchstwerte darstellen. Dies würde für unsere Ergebnisse, die noch weit niedriger liegen, sprechen.

Interessant ist die Feststellung, die E. Schmidt und G. Stetter an Parallelversuchen mit dem Röhrenelektrometer und der Szintillationsmethode bei der Untersuchung natürlicher H-Teilchen aus Paraffin machten*. Es zeigte sich, daß unter gleichen Versuchsbedingungen die Ergebnisse der elektrischen mit denen der Szintillationsmethode keineswegs zur Deckung zu bringen sind, daß sich vielmehr dauernde Unterschiede ergeben in dem Sinne, daß die Szintillationsmessungen höhere Werte liefern, als die elektrischen. Nach diesem Ergebnis möchte man geneigt sein, den objektiven Messungen der elektrischen gegenüber den subjektiven der Szintillationsmethode größere Sicherheit zuzuschreiben. Es ist zu hoffen, daß durch Anwendung des Röhrenelektrometers und des

* E. A. W. Schmidt und G. Stetter, ZS. f. Phys. 55, 467, 1929.

Tabelle 3. Ausbeuten und maximale Reichweiten von H-Teilchen aus Al nach der Vorwärtsmethode.

Reichweite der α-Teilchen	Ausbeuten pro 10^6 α-Teilchen bei der Absorption			Maximale Reichweite der H-Teilchen	Beobachter
cm	20 cm	30 cm	40 cm	cm	
8,6	—	—	1,43	>102	Rutherford und Chadwick, Phil. Mag. **1**, 809, 1921.
7,0	2,03	1,1	0,61	90	Dieselben, ebenda.
6,0	0,75	0,4	0,23	70	Dieselben, ebenda.
4,9	0,26	0,09	—	33	Dieselben, ebenda.
3,9	0,95	0,45	0,17	>60	Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 721, 1927.
3,9	—	—	—	15	Bothe u. Fränz, ebenda **49**, 1, 1928.
3,9	0,17	0,05	0,02	48,2	Pawlowski, C. R. **188**, 1248, 1929.
3,9	0,44	0,22	0,18	>62	Pose, Phys. ZS. **30**, 780, 1929.
3,12	0,14	0,06	0,06	>43	Derselbe, ebenda.
2,93	0,08	0,03	0,02	>42	Derselbe, ebenda.
2,50	0,03	0,01	—	>32	Derselbe, ebenda.
2,40	—	—	—	25,4	Pawlowski, l. c.

Geigerschen Spitzenzählers sich wenigstens die elektrischen Methoden zur Konvergenz bringen lassen.

Die von uns bei den untersuchten Elementen erhaltenen äußerst geringen Ausbeuten erscheinen sehr erstaunlich, da die Vorwärtsmessungen an Aluminium eine überraschend gute Übereinstimmung mit den Szintillationsmessungen von E. Schmidt* zeigten. Im Anschluß an die obigen Messungen sollen deshalb die beim Aluminium nach vorwärts erhaltenen Ergebnisse noch einmal zusammengestellt werden. In Tabelle 3 sind die Werte, die von einer Reihe von Beobachtern beim Al nach der Vorwärtsmethode gefunden wurden, zusammengestellt. Auch hier sehen wir wieder erhebliche Abweichungen sowohl bezüglich der Reichweite der Atomtrümmer als auch bezüglich ihrer Ausbeuten. Die Abweichungen sind hier aber nicht ganz so groß, wie es bei den Ergebnissen nach der Rückwärtsmethode der Fall war. Insbesondere stimmen die von Schmidt erhaltenen Ergebnisse mit unseren recht gut überein. Es ist beim Vergleich dieser Ergebnisse wieder zu berücksichtigen, daß die Beobachtungen, die vergleichbar sein sollen, innerhalb desselben Winkelbereichs zwischen Primär- und Sekundärstrahl gemacht sein müssen, eine Bedingung, die sicher nur in Annäherung erfüllt ist. Die Ergebnisse aller Beobachter

* E. A. W. Schmidt, ZS. f. Phys. **42**, 721, 1927 und H. Pose, Die Naturwissenschaften **17**, 624, 1929.

stimmen jedoch darin überein, daß selbst verhältnismäßig langsame α-Strahlen noch in der Lage sind, H-Teilchen von erheblicher Reichweite aus dem Al auszulösen. Die Abweichungen in den Ausbeutezahlen mögen zum Teil durch die erwähnten Ursachen bedingt sein.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Ergebnisse der hier angestellten Untersuchungen an Atomtrümmern nach rückwärts so liegen, daß Al, Be und Fe sehr kleine Ausbeuten, C gar keine lieferten. Diese Ergebnisse sprechen demnach für die Beobachtungen, die bei den genannten Elementen sehr kleine Ausbeutewerte fanden. Dank der Empfindlichkeit der hier verwendeten Methode gelang der Nachweis sehr viel kleinerer Effekte, die tiefer liegen als alle bisher angegebenen Werte.

Es scheint notwendig, das Verhalten der Ausbeuten an Atomtrümmern bei verschiedenen Winkeln zwischen Primär- und Sekundärstrahlung zu untersuchen, und die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Herrn Prof. G. Hoffmann spreche ich an dieser Stelle meinen besten Dank aus für die freundliche Unterstützung, die er meiner Arbeit durch sein stetes Interesse an ihrem Fortgang und durch zahlreiche Anregungen zuteil werden ließ. Herrn Prof. A. Smekal danke ich für mannigfache Ratschläge. Ganz besonders sei Herrn Prof. St. Meyer und den Damen und Herren aus dem Wiener Radiuminstitut für die besonders reinen Poloniumpräparate gedankt.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durchgeführt mit Mitteln, die seitens der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtzgesellschaft zur Verfügung gestellt wurden, wofür auch an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Halle, Institut für Experimentalphysik der Universität.

Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. II.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Für die Erklärung der radioaktiven β-Strahlung wird die folgende Beschreibung vorgeschlagen: Die von radioaktiven Kernen herausgeschleuderten β-Teilchen haben höhere Azimutalquantenzahlen. Die Bindung des β-Elektrons mit positiver Energie kommt so zustande, daß die abstoßende Wirkung der Zentrifugalkraft durch eine nicht näher charakterisierte Anziehung im Kerninnern aufgehoben wird. Dabei ergibt sich eine Begründung für die Kontinuierlichkeit der primären β-Spektra. Da der Zerfall selbst in dieser Theorie ein strahlungsloser Prozeß ist, so scheint damit die oft betonte Schwierigkeit erledigt zu sein, daß keine γ-Strahlung vorhanden ist, welche dem kontinuierlichen primären β-Spektrum entsprechen würde.

In der ersten Mitteilung* dieser Arbeit habe ich auf die Möglichkeit hingewiesen, daß die unstabile Bindung des Elektrons mit positiver Energie in einem Atomkern durch den Abfall der Kurve des Zentrifugalpotentials im Kerninnern erklärt werden kann.

In der Theorie des α-Zerfalls ist angenommen, daß die azimutale Quantenzahl des α-Teilchens Null ist. Das stimmt damit überein, daß α-Teilchen der Bosestatistik unterworfen sind, d. h. alle α-Teilchen im α-Konglomerat des Kerns im gleichen Quantenzustand sind**. Für Elektronen gilt dagegen die Fermistatistik. Außer den beiden Spinmöglichkeiten müssen die Kernelektronen noch verschiedene Quantenzahlen haben. Durch die Schrödingergleichung werden den Elektronen schon a priori die azimutalen Quantenzahlen zur Verfügung gestellt. Wenn auch die Existenz anderer Kernquantenzahlen sich herausstellen würde, ist es bis auf weiteres sicherlich eine vernünftige Annahme, daß in den schweren Atomkernen einige der vielen „freien“ (d. h. nicht in α-Teilchen gepackten) Elektronen schon höhere Azimutalquantenzahlen besitzen.

Es ist experimentell festgestellt, daß die Coulombsche Abstoßungskraft zwischen einem Kern und einem heranfliegenden α-Teilchen in Entfernungen von der Größenordnung 10^{-12} cm aufhört. Andererseits spricht

---

* ZS. f. Phys. **57**, 259, 1929. — Aus der I. Mitteilung ist nur das Mathematische übernommen. Die prinzipiellen Voraussetzungen werden hier klarer formuliert.

** G. Gamow, Phys. ZS. **30**, 717, 1929.

schon die Existenz der Atomkerne dafür, daß die Coulombschen Kräfte im Inneren der Atomkerne keine merkliche Rolle spielen. Ein α-Konglomerat mit dem Radius 10^{-12} cm wird durch eine „Oberflächenspannung" zusammengehalten, wie ein „Wassertröpfchen" *. Solchen nicht-Coulombschen „Kräften" verdanken wohl auch die Elektronen ihre Aufnahme in den Kern.

Unser Programm ist nun, den β-Zerfall zu erklären. Würden wir verlangen, daß die Wellenfunktion kugelsymmetrisch sei (wie in der Theorie des α-Zerfalls), so müßte die Azimutalquantenzahl Null sein. In diesem Falle ist alles hoffnungslos, da zwischen dem äußeren Gebiet der Coulombschen Anziehungskraft und dem Kerninneren keine Abstoßungskraft zu vermuten ist; die Potentialkurve bleibt immer negativ, infolgedessen ist die Bindung des Kernelektrons mit positiver Energie unmöglich. Anders ist es aber, wenn die Azimutalquantenzahl nicht Null ist. Dann haben wir es mit einer Wellenfunktion

$$\psi = \chi(r)\, Y(\vartheta, \varphi)$$

zu tun, wobei $Y(\vartheta, \varphi)$ eine Laplacesche Kugelfunktion ist; für $\chi(r)$ gilt im nichtrelativistischen Falle die Gleichung

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left[\frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{r}\right) - \frac{n(n+1)}{r^2}\right]\chi = 0 \qquad (1)$$

(n = positive ganze Zahl)

außerhalb des Kernes. (Z = Kernladungszahl.) Im Kern spielt das Coulombgesetz keine Rolle, statt dessen muß man für die Kerndimensionen ein starkes Anziehungsfeld annehmen. Dieses Kernfeld kompensiert in einem gewissen Intervall von r die Zentrifugalkraft, deren Potential nach (1)

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \cdot \frac{n(n+1)}{r^2}$$

ist. So ergibt sich eine Potentialkurve, die im Kerninnern negativ ist.

Das Elektron kann also mit positiver Energie im Kern existenzfähig sein. Dieser Zustand ist aber nicht stabil, da das Elektron durch die Potentialschwelle in das äußere Gebiet hinübergehen kann. So entsteht die β-Strahlung.

---

* G. Gamow, Proc. Roy. Soc. London (A) 123, 386, 1929.

Wir wollen jetzt die Zerfallskonstante in Abhängigkeit von der Energie berechnen. Da das Kernfeld nicht näher bekannt ist, werden wir die Potentialkurve etwas vereinfachen.

Für $r > r_0$ gilt die Gleichung (1). Für $r \lesssim r_0$ haben wir

$$\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \frac{8\pi^2 m E}{h^2}\chi = 0. \tag{2}$$

r_0 ist sicher nicht größer als 10^{-12} cm. Es ist zu erwarten, daß die β-Elektronen im radioaktiven Kern höhere Azimutalquanten haben, da die Zustände mit niedrigen Azimutalquanten schon in den leichteren Atomkernen besetzt sein sollen. Bei höheren Azimutalquanten ist jedenfalls $r_0 \ll 10^{-12}$, da das Anziehungsfeld im Kern größere Zentrifugalkräfte zu überwinden hat.

Das Potential der Zentrifugalkraft ist bei $r = 10^{-12}$ mindestens (für $n = 1$) von der Größenordnung 10^{-3}. Bei derselben Entfernung ist das Coulombpotential hochgeladener Kerne $\sim 2 \cdot 10^{-5}$. Die Lösung von (1) muß gerade um r_0 exakt dargestellt werden, der Verlauf von χ in größeren Entfernungen ist nicht wichtig. So dürfen wir aus (1) das Coulombpotential ruhig weglassen*. Bei $r_0 \sim 10^{-12}$, wie gesagt, finden wir

$$\frac{\text{Zentrifugalpotential}}{\text{Coulombpotential}} \sim 50.$$

So haben wir für $r > r_0$

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left[\alpha^2 - \frac{n(n+1)}{r^2}\right]\chi = 0, \\ &\left(\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die β-Teilchen haben große Geschwindigkeiten, und so müssen wir in den Rechnungen die Relativitätstheorie berücksichtigen. Es ist aber nicht nötig, für diesen Zweck die Diracschen Gleichungen heranzuziehen, da es sich hier bloß um die Zerfallswahrscheinlichkeit handelt, wobei nicht die Berücksichtigung des Spins, sondern lediglich die Rolle der Lichtgeschwindigkeit wichtig ist**. Es genügt also vollkommen, die rela-

* Da r_0 kleiner ist als der Kernradius, und das Coulombfeld im Kerninnern aufhört, wird die Höhe der Schwelle durch die Zentrifugalkraft allein bestimmt.

** Chr. Møller (ZS. f. Phys. **55**, 451, 1929) hat gezeigt, daß die Diracschen Gleichungen praktisch dieselbe Zerfallskonstante liefern wie die relativistische Wellengleichung zweiter Ordnung.

tivistische Wellengleichung zweiter Ordnung zu nehmen. Das bedeutet einfach, daß man bei der relativistischen Rechnung in (2) und (3) nicht

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m E}{h^2},$$

sondern

$$\alpha^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} \cdot E\left(1 + \frac{E}{2mc^2}\right) \tag{4}$$

setzt.

Das Problem behandeln wir nach der Methode der komplexen Eigenwerte*. Die Lösungen von (2) und (3) werden bei r_0 stetig differenzierbar ineinander übergeführt, und zwar so, daß ψ, zeitabhängig betrachtet, eine weglaufende Welle sei. Nennen wir die Lösung von (3) χ_n. Die Lösung von (2) ist

$$C \cdot \frac{\sin \alpha r}{r}.$$

Dann fordert die Stetigkeitsbedingung bei r_0

$$\frac{d}{dr} \log\left(\frac{\sin \alpha r}{r}\right)\Big|_{r_0} = \frac{d}{dr} \log \chi_n \Big|_{r_0}. \tag{5}$$

Daraus ergibt sich eine endliche Anzahl von diskreten komplexen Eigenwerten. (Die Kontinuierlichkeit der β-Spektra folgt hieraus noch nicht.) Für χ_n findet man

$$\chi_n = \frac{1}{\sqrt{r}} H^{(2)}_{n+1/2}(\alpha r), \tag{6}$$

wo $H^{(2)}$ die zweite Hankelsche Funktion bezeichnet.

Jetzt berechnen wir die Zerfallskonstante für den Fall $n = 1$. Dann ist

$$\chi_1 = \frac{1}{\sqrt{r}} H^{(2)}_{3/2}(\alpha r) = \sqrt{\frac{2}{\pi \alpha}} \cdot \frac{e^{-i\alpha r}}{r}\left(\frac{i}{\alpha r} - 1\right),$$

und nach (5)

$$\alpha \operatorname{cotg} \alpha r_0 = -\frac{\alpha}{\alpha r_0 + \alpha^3 r_0^3} - i\alpha \frac{\alpha^2 r_0^2}{1 + \alpha^2 r_0^2}. \tag{7}$$

Da E komplex ist:

$$E = E_0 + \frac{ih}{4\pi}\lambda,$$

* G. Gamow, ZS. f. Phys. **51**, 204, 1929. — J. Kudar, l. c. — Chr. Møller, ZS. f. Phys. **55**, 451, 1929. — R. H. Fowler und A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **124**, 493, 1929.

setzen wir $\alpha r_0 = K + i\Lambda$, wobei nach (5):

$$\left.\begin{aligned} K &= \frac{2\pi\sqrt{2mE_0}}{h}\cdot\sqrt{1+\frac{E_0}{2mc^2}}\cdot r_0, \\ \Lambda &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{m}{2E_0}}\cdot\frac{1+\frac{E_0}{mc^2}}{\sqrt{1+\frac{E_0}{2mc^2}}}\cdot\lambda\cdot r_0. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Eine leichte Abschätzung zeigt, daß $\Lambda \ll 1$ ist; so ergibt sich

$$\operatorname{cotg}\alpha r_0 = \operatorname{cotg} K - i\Lambda(1+\operatorname{cotg}^2 K).$$

Da auch $\Lambda \ll K$ gilt, dürfen wir auf der rechten Seite von (7) $\Lambda = 0$ setzen:

$$\operatorname{cotg} K - i\Lambda(1-\operatorname{cotg}^2 K) = -\frac{1}{K+K^3} - i\frac{K^2}{1+K^2}. \tag{9}$$

Ist $r_0 < 10^{-12}$, so bleibt $K < 1$, auch wenn die Geschwindigkeit des β-Teilchens 99% der Lichtgeschwindigkeit erreicht. Auf diese Weise erhalten wir mit hinreichender Genauigkeit

$$\Lambda = K^4. \tag{10}$$

Die Zerfallskonstante λ ist nach (8) und (10) proportional r_0^3. Um einen Zahlenwert für λ zu bekommen, setzen wir $E_0 = \frac{mc^2}{2}$. (Dieser Energie entspricht etwa 70% der Lichtgeschwindigkeit.) So finden wir bei $r_0 = 5\,.\,10^{-13}$ die Zerfallskonstante

$$\lambda \sim 10^{16}\,\mathrm{sec}^{-1}.$$

Nun sind die Zerfallskonstanten der β-strahlenden Atomkerne von der Größenordnung 10^{-2} bis 10^{-9}. Die Abweichung von der Erfahrung ist zwar sehr groß, sie liegt aber in der günstigen Richtung. Es war auch nicht zu erwarten, daß das β-Teilchen die azimutale Quantenzahl $n = 1$ hat. Infolge des Pauliprinzips müssen die radioaktiven Kernelektronen höhere Azimutalquanten haben. Für höhere Azimutalquanten ist die Potentialwand vielmal höher als für $n = 1$; infolgedessen wird die Zerfallskonstante wesentlich kleiner sein.

Für $n = 2$ erhalten wir nach einer ähnlichen Rechnung für kleinere Geschwindigkeiten (also unrelativistisch) die Formel

$$\lambda = \frac{1}{54}\left(\frac{2\pi m}{h}\right)^6 v^7 r_0^5$$

(v = Geschwindigkeit des β-Teilchens). Setzen wir hier $r_0 = 10^{-13}$ und sei v ein Zehntel bis ein Drittel der Lichtgeschwindigkeit, so liegt λ zwischen den Größenordnungen 10 bis 10^4. — Es läßt sich also voraussehen, daß die Azimutalquanten $n = 3$, $n = 4$ mit den richtigen Größenordnungen von λ verträglich sein können.

Das Programm ist also, Azimutalquantenzahlen zu finden, die bei einer vernünftigen Annahme für r_0 die richtigen Zerfallskonstanten liefern. Die Frage nach dem „vernünftigen" Wert von r_0 scheint aber mit der Kontinuierlichkeit der β-Spektra zusammenzuhängen.

Betrachten wir augenblicklich wieder den α-Zerfall. Die Atomkerne bestehen aus einem α-Konglomerat und (von den wenigen „freien" Protonen abgesehen) aus einer mit der Ordnungszahl zunehmenden Anzahl von Elektronen. Der Radius des α-Konglomerats ist der Kernradius mit der Größenordnung 10^{-12} cm. Das zentrale Coulombfeld hört in dieser 10^{-12} cm Entfernung auf, zugunsten der „Oberflächenspannung"* des α-Konglomerats. Das einzelne Teilchen im freien Zustand hat ebenfalls ein natürliches Volumen entsprechend einem Radius von höchstens 10^{-12} cm. So findet das α-Teilchen im Kernzustand innerhalb eines kugelsymmetrischen Potentialkastens „genug Volumen" für sich. Der Radius des Kugelkastens ist nämlich der Kernradius, der sicher nicht kleiner ist als der Radius des α-Teilchens.

Der Begriff des Elektronenradius ist in der Quantenmechanik noch nicht geklärt. Vielleicht darf man aber der klassischen Beziehung

$$\text{Masse} \times \text{Radius} = \text{const}$$

einen provisorischen Kredit gewähren.

Das Elektron soll also einen natürlichen Radius haben, der, wie üblich angenommen, von der Größenordnung 10^{-13} cm sein dürfte. Im Atomkern ist das Elektron einer starken Anziehung unterworfen. Besitzt das Elektron ein höheres Azimutalquant, so kommt diese Anziehung im Kern nur in kleineren Abständen zum Vorschein, nachdem die abstoßende Zentrifugalkraft schon aufgehoben ist. Den Abstand, bei dem die Zentrifugalkraft durch diese Anziehung im Kern kompensiert ist, haben wir r_0 genannt. r_0 ist der Radius des Potentialkastens für das Kernelektron. Dieser Potentialkasten ist sicher nicht größer als das Kernvolumen. Der Elektronenradius ist aber größenordnungsmäßig fast so groß wie der Radius der radioaktiven Kerne. Mit zunehmendem Azimutalquant nimmt r_0 ab, da die Anziehung im Kern eine mit n wachsende Zentrifugalkraft

* G. Gamow, Phys. ZS. l. c. und Proc. Roy. Soc. l. c.

kompensieren soll Bei höheren Azimutalquanten wird also der Potentialkasten notwendigerweise kleiner sein als das natürliche Elektronenvolumen.

Wenn wir uns jetzt an die (quantenmechanisch noch nicht begründete, aber korrespondenzmäßig annehmbare) Beziehung

$$\text{Ruhmasse} \times \text{Radius} = \text{const}$$

erinnern, so können wir eine Folgerung kaum zurückweisen.

Das Elektron hat also einen natürlichen Radius, der der beobachteten Ruhmasse des Elektrons entspricht. Bei einem genug großen Azimutalquant wird aber das radioaktive Kernelektron durch den engen Potentialkasten auf ein kleineres Volumen komprimiert. Diese Kompression des Volumens ist nach der erwähnten Relation mit einer Vergrößerung der Ruhmasse verbunden. Nun stellen wir die Hypothese auf, daß die Ruhmasse des β-Teilchens im Kern zwischen dem normalen und dem der Kompression entsprechenden größeren Wert ein kontinuierliches Spektrum hat und dieses Ruhmassenspektrum dem kontinuierlichen Energiebereich der β-Strahlen entspricht. Nennen wir ΔE die Differenz der oberen und unteren Grenze im Spektrum des β-Energiebereiches und sei m die natürliche Ruhmasse, ϱ der natürliche Radius des Elektrons, ferner r_0, wie oben, der Radius des Potentialkastens, so werden wir auf Grund der klassischen Beziehung den Zusammenhang annehmen:

$$m\varrho = \left(m + \frac{\Delta E}{c^2}\right) \cdot r_0.$$

Auf die Lebensdauer des β-strahlenden Atomkerns kann die kontinuierliche Ruhmasse keinen Einfluß haben; die Zerfallskonstante ist durch die untere Grenze des β-Spektrums bedingt*. Das kann man folgendermaßen plausibel machen: Die heutige Wellengleichung kennt nur die natürliche Ruhmasse (da außerhalb des Kerns nur diese existiert) und so liefert sie die untere Energiegrenze und die Zerfallskonstante als einen komplexen Punkteigenwert. Das daran anschließende kontinuierliche Spektrum ist die Folge der Kompression des Elektronenvolumens. Der Ruhmasse-Überschuß wird bei dem Zerfall in kinetische Energie umgesetzt. Dem kontinuierlichen Ruhmassenspektrum wird man nur einen Wellenvorgang mit Punkteigenwert zuordnen können, da außerhalb des Kerns die Ruhmasse scharf definiert ist.

Da der Zerfall in der Gamowschen Theorie der komplexen Eigenwerte ein strahlungsloser Prozeß ist, so erscheint hier keine

* Die empirischen β-Zerfallskonstanten sind bis auf 1% scharf!

Schwierigkeit wegen der experimentell nachgewiesenen Nichtexistenz einer entsprechenden kontinuierlichen γ-Strahlung, welche für eine andere Auffassung* so schwerwiegend ist.

Das nächste Programm ist, aus dem Bereich des kontinuierlichen β-Spektrums den Radius des Potentialkastens und daraus mit Hilfe der empirischen Zerfallskonstanten die Azimutalquantenzahl in den einzelnen Fällen zu ermitteln.

Frl. Prof. L. Meitner und Herrn Prof. E. Schrödinger möchte ich für anregende Diskussionen und wertvolle Mitteilungen auch an dieser Stelle herzlich danken.

* W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1—61, 1929.

Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. III.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 31. Dezember 1929.)

Die allgemeine Formel für die Zerfallskonstante wird in Abhängigkeit von der azimutalen Quantenzahl abgeleitet. Man erhält die richtigen Größenordnungen der β-Zerfallskonstanten, wenn die azimutale Quantenzahl $n = 4$ ist. Für Ra E, Ra D, UX_1 (bei denen der Bereich des primären β-Spektrums zurzeit bekannt ist) wird ein näherer Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt; das Resultat unterstützt die Auffassung, die im II. Teil dieser Untersuchungen entwickelt wurde.

Um den Vergleich mit der Erfahrung zu ermöglichen, müssen wir die Zerfallskonstante in Abhängigkeit von der Azimutalquantenzahl berechnen.

Die Wellenfunktion ist für $r > r_0$*

$$\chi_n = \frac{1}{\sqrt{\xi}} H^{(2)}_{n+1/2}(\xi) \tag{1}$$

(abgesehen von der Winkelabhängigkeit) und für $r < r_0$

$$A \cdot \frac{\sin \xi}{\xi}, \tag{2}$$

wobei A eine vorläufig unbestimmte Konstante ist und

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \frac{2\pi}{h} \sqrt{2mE\left(1 + \frac{E}{2mc^2}\right)} \cdot r, \\ E &= E_0 + i\frac{h\lambda}{4\pi}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die komplexen Eigenwerte folgen aus der Kontinuitätsbedingung

$$\frac{d}{d\xi}\left(\log \frac{\sin \xi}{\xi}\right)\Big|_{r_0} = \frac{d \log \chi_n}{d\xi}\Big|_{r_0},$$

die nach (1) die Form

$$\operatorname{cotg} \xi_0 = \frac{1}{2\xi_0} + \frac{d}{d\xi} \log H^{(2)}_{n+1/2}(\xi)\Big|_{\xi_0} \tag{4}$$

annimmt (ξ_0 ist der r_0 entsprechende Wert von ξ).

In sämtlichen empirischen Fällen gilt

$$\lambda < \frac{E_0}{h}$$

---

* Vgl. II. Mitteilung, S. 168.

und so finden wir nach (3)

$$\left.\begin{aligned} \xi_0 &= K + i\,\Lambda, \\ K &= \frac{2\pi}{h}\sqrt{2\,m\,E_0\left(1+\frac{E_0}{2\,m\,c^2}\right)}\cdot r_0, \\ \Lambda &= \frac{1}{2}\sqrt{\frac{m}{2\,E_0}}\cdot\frac{1+\frac{E_0}{m\,c^2}}{\sqrt{1+\frac{E_0}{2\,m\,c^2}}}\cdot\lambda\, r_0. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

Da r_0 sicher nicht größer ist als 10^{-12} cm, gilt noch

$$\Lambda \ll 1$$

und damit

$$\operatorname{cotg}\xi_0 = \operatorname{cotg} K - i\,\Lambda\,(1+\operatorname{cotg}^2 K). \tag{6}$$

Nun müssen wir die rechte Seite von (4) in brauchbarer Form darstellen. Dort steht*

$$\frac{d}{d\xi}\log H^{(2)}_{n+1/2}(\xi) = \frac{\frac{d}{d\xi}\left[J_{n+1/2}(\xi) + i\,(-1)^n J_{-n-1/2}(\xi)\right]}{J_{n+1/2}(\xi) + i\,(-1)^n J_{-n-1/2}(\xi)}. \tag{7}$$

Für die Besselsche Funktion gilt die Reihenentwicklung

$$J_\mu(\xi) = \left(\frac{\xi}{2}\right)^\mu \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{k!}\left(\frac{\xi}{2}\right)^{2k}\cdot\frac{1}{\Gamma(k+\mu+1)}.$$

In den Rechnungen wird immer

$$|\xi| \ll 1 \tag{8}$$

sein; bei der Annahme $r_0 \sim 10^{-12}$ und $E_0 \sim 6\,m\,c^2$ (= etwa 99% der Lichtgeschwindigkeit entsprechend) findet man nämlich, daß $K \sim 0{,}2$ ist. In Wirklichkeit ist E_0 die untere Grenze des primären β-Spektrums, sie ist also jedenfalls kleiner, als bei dieser Abschätzung angenommen wurde; infolgedessen $K \ll 1$.

So werden wir nur das erste Glied in der Potenzreihe der Besselschen Funktionen behalten:

$$J_{n+1/2}(\xi) \sim \left(\frac{\xi}{2}\right)^{n+1/2}\cdot\frac{1}{\Gamma(n+\frac{3}{2})},$$

$$J_{-n-1/2}(\xi) \sim \left(\frac{\xi}{2}\right)^{-n-1/2}\frac{1}{\Gamma(\frac{1}{2}-n)}.$$

Unter der Bedingung (8) gilt also:

$$|J_{n+1/2}| \ll |J_{-n-1/2}|,$$

* Vgl. I. Mitteilung, ZS. f. Phys. 57, 257, 1929, Formel (7).

woraus nach (7) folgt:

$$\frac{d}{d\xi}\log H^{(2)}_{n+1/2}(\xi)\Big|_{\xi_0} = -\frac{n+\frac{1}{2}}{\xi_0} - \frac{i}{2}\cdot\frac{\xi_0^{2n}}{1^2\cdot 3^2\ldots(2n-1)^2}, \quad (9)$$

wobei die Relationen

$$\Gamma(S)\,\Gamma(1-S) = \frac{\pi}{\sin\pi S},$$

$$\Gamma(n+\tfrac{1}{2}) = (n-\tfrac{1}{2})\cdots\tfrac{3}{2}\cdot\tfrac{1}{2}\sqrt{\pi}$$

verwendet wurden.

Gleichung (4) lautet jetzt:

$$\operatorname{cotg}\xi_0 = -\frac{n}{\xi_0} - \frac{i}{2}\cdot\frac{\xi_0^{2n}}{1^2\cdot 3^2\ldots(2n-1)^2}.$$

Hieraus folgt nach (5) und (6)

$$\operatorname{cotg}K - iA\left(1+\operatorname{cotg}^2K + \frac{n}{K^2}\right) = -\frac{n}{K} - \frac{i}{2}\cdot\frac{K^{2n}}{1^2\cdot 3^2\ldots(2n-1)^2}. \quad (10)$$

Daraus erhalten wir nach Elimination von $\operatorname{cotg}K$*

$$A = \frac{1}{2n(n+1)}\cdot\frac{K^{2n+2}}{1^2\cdot 3^2\ldots(2n-1)^2},$$

und nach Berücksichtigung von (5)

$$\lambda = \frac{1}{n(n+1)}\cdot\frac{1}{1^2\cdot 3^2\ldots(2n-1)^2}\left(\frac{2\pi}{h}\right)^{2n+2} \cdot\frac{r_0^{2n+1}}{m+\frac{E_0}{c^2}}\left(2mE_0+\frac{E_0^2}{c^2}\right)^{\frac{2n+3}{2}}. \quad (11)$$

Damit haben wir die Zerfallskonstante als Funktion von n, r_0, E_0.

Nach den Überlegungen, die in der II. Mitteilung entwickelt wurden, bedeutet E_0 in (11) die untere Grenze des Energiespektrums der primären β-Strahlen. Dagegen wird r_0 durch die obere Grenze des β-Spektrums

---

* Der reelle Teil

$$\operatorname{cotg}K = -\frac{n}{K}$$

der Gleichung (10) fordert, daß $K > \frac{\pi}{2}$ sein soll. Das widerspricht eigentlich der empirischen Bedingung $K < 1$. Dieser Widerspruch sagt nur, daß die reellen Komponenten der Eigenwerte bei dem für die Rechnung schematisierten Potentialverlauf höher liegen $\left(K > \frac{\pi}{2}\right)$ als die empirischen Energiewerte ($K < 1$). Dadurch wird aber der Zusammenhang zwischen den reellen und imaginären Komponenten der Eigenwerte — hier handelt es sich lediglich darum — gar nicht beeinflußt.

bestimmt. Nennen wir m die Masse, ϱ den Radius des Elektrons und E_1 die obere Energiegrenze im β-Spektrum, so erwarten wir, daß r_0 durch die Formel

$$r_0\left(m + \frac{E_1 - E_0}{c^2}\right) = \varrho\, m$$

gegeben wird. Nehmen wir für den Elektronenradius den klassischen Wert

$$\varrho = \frac{e^2}{m c^2} = 2{,}82 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}$$

an, so ist

$$r_0 = \frac{e^2}{m c^2 + E_1 - E_0}. \tag{12}$$

Der Energiebereich der primären β-Strahlen ist zurzeit nur bei RaE, RaD und UX_1 bekannt*.

Bei RaE reicht das primäre β-Spektrum von 200000 bis 1 Mill. Volt; die Zerfallskonstante ist $1{,}66 \cdot 10^{-6}\,\text{sec}^{-1}$.

Bei RaD ist die Zerfallskonstante $1{,}37 \cdot 10^{-9}\,\text{sec}^{-1}$; von den primären β-Strahlen weiß man ungefähr, daß sie 20000 Volt nicht überschreiten.

Bei UX_1 reicht das primäre β-Spektrum von 90000 bis 130000 Volt; die Zerfallskonstante ist $3{,}37 \cdot 10^{-7}\,\text{sec}^{-1}$.

Aus dem β-Spektrum ergeben sich nach (12) die folgenden Werte für r_0:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{RaE} \ldots\ldots & 1{,}1 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \\ \text{RaD} \ldots\ldots & > 2{,}7 \cdot 10^{-13}\ \text{„} \\ UX_1 \ldots\ldots & 2{,}6 \cdot 10^{-13}\ \text{„} \end{array}\right\} \tag{A}$$

Bei diesen Werten von r_0 und bei den empirischen Werten von E_0 (= untere Grenze des β-Spektrums) erhalten wir nach (11) die richtigen Größenordnungen für die Zerfallskonstante λ, wenn die azimutale Quantenzahl $n = 4$ ist. Setzt man in (11) $n = 4$ und für λ und E_0 die angegebenen empirischen Werte ein, so erhält man für r_0:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{RaE} \ldots\ldots & 1{,}7 \cdot 10^{-13}\,\text{cm}, \\ \text{RaD}^{**} \ldots\ldots & 3{,}5 \cdot 10^{-13}\ \text{„} \\ UX_1 \ldots\ldots & 2{,}5 \cdot 10^{-13}\ \text{„} \end{array}\right\} \tag{B}$$

---

* Die Information über die empirischen Tatsachen verdanke ich Fräulein Prof. L. Meitner. Auch für andere wertvolle Mitteilungen bin ich Fräulein Prof. Meitner zu herzlichstem Danke verpflichtet.

** Bei RaD wurden 20000 Volt für E_0 angenommen. — Es sei hier noch bemerkt, daß $n = 5$ mindestens dreimal größere, $n = 3$ mindestens viermal kleinere r_0-Werte liefern würde.

Der Vergleich zwischen (A) und (B) bestätigt jedenfalls die in der II. Mitteilung ausgesprochene Erwartung, daß r_0 mit zunehmender Breite des kontinuierlichen Spektrums abnimmt. Bei RaE und UX_1, wo die Grenzen des primären β-Spektrums genauer bekannt sind, finden wir sogar, daß die r_0-Werte in (B) den nach (12) berechneten Werten in (A) sehr nahestehen. Das Resultat unterstützt also nicht nur die prinzipiellen Grundlagen der vorgeschlagenen Auffassung, sondern liefert nachträglich auch die Berechtigung zum provisorischen Gebrauch der klassischen Relation zwischen Elektronenradius und Ruhmasse.

Anmerkung bei der Korrektur.

1. Die Diracschen Gleichungen ändern praktisch nichts an unserem Resultat.

2. Die von Klein* hervorgehobene Schwierigkeit der relativistischen Wellenmechanik hat mit unserer Problemstellung gar nichts zu tun, da es sich hier nicht um eine Schwelle des elektrostatischen Potentials handelt.

---

* O. Klein, ZS. f. Phys. **53**, 157, 1929.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VI.
Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Titan.

Von W. Meissner in Berlin-Charlottenburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Januar 1930.)

Das Titan, das zu den Messungen benutzt wurde, war ein aus der Gasphase abgeschiedener Einkristall (bezeichnet Titan 2) von etwa 33 mm Länge und 2 mm Durchmesser, den Herr Dr. J. H. de Boer von der Gesellschaft Philips mir auf meine Bitte hin freundlicherweise geliehen hat, wofür ich ihm auch hier vielmals danken möchte. Nach einer röntgenographischen Analyse, die die Herren Noddack und Beuthe auszuführen die Freundlichkeit hatten, enthält dieses Titan etwa 0,2 % Zirkon und 0,03 % Blei, eventuell auch etwas Eisen, auf das hin die Prüfung nicht vorgenommen wurde. Zur Widerstandsmessung diente ein Kompensationsapparat. Strom- und Spannungsdrähte wurden an den Einkristall, der zwischen Glimmerscheiben montiert war, nur angeklemmt. Die Entfernung der Potentialabnahmestellen betrug etwa 24 mm. Die Ergebnisse der Messungen sind aus Tabelle 1 und aus Fig. 1 zu ersehen.

Tabelle 1. Widerstand von Titan 2.

Helium-Dampfdruck mm Hg	T ° abs.	$r = \frac{R}{R_0}$	Helium-Dampfdruck mm Hg	T ° abs.	$r = \frac{R}{R_0}$
—	273,2	1	0,7	1,17	0,154
—	88,20	0,3505	0,65	1,16	0,052
—	77,62	0,3180	0,6	1,15	0,0086
—	20,46	0,2180	0,6	1,15	0,0077
771,6	4,21	0,215	0,5	1,13	0,0016
1,7	1,30	0,211	0,5	1,13	0,0014
1,3	1,26	0,203			

R_0 bei 273,2° abs. $4{,}47 \cdot 10^{-3}\ \Omega$

In beiden ist das Widerstandsverhältnis $r = R : R_0$ (R_0 = Widerstand bei 0° C) in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur T und vom Heliumdampfdruck eingetragen. Die Bestimmungen oberhalb 20° abs., die in anderem Zusammenhang auch an anderer Stelle veröffentlicht werden, hat Dr. Voigt zusammen mit mir ausgeführt.

Man sieht zunächst, daß der Titan-Einkristall in Übereinstimmung mit den Anschauungen von Gudden* und den Feststellungen von Clausing und Moebis** unterhalb 0° C einen positiven Temperaturkoeffizienten des Widerstandes hat. Bei einem Stück geschmolzenem Titan, das nach einer Analyse der Herren Noddack und Beuthe etwa 1 % Eisen, 0,1 % Vanadium sowie auch Oxyde oder Carbide enthält, fanden wir bei 78 und 20° abs. einen um 10 bzw. 12 % größeren Widerstand als bei 0° C,

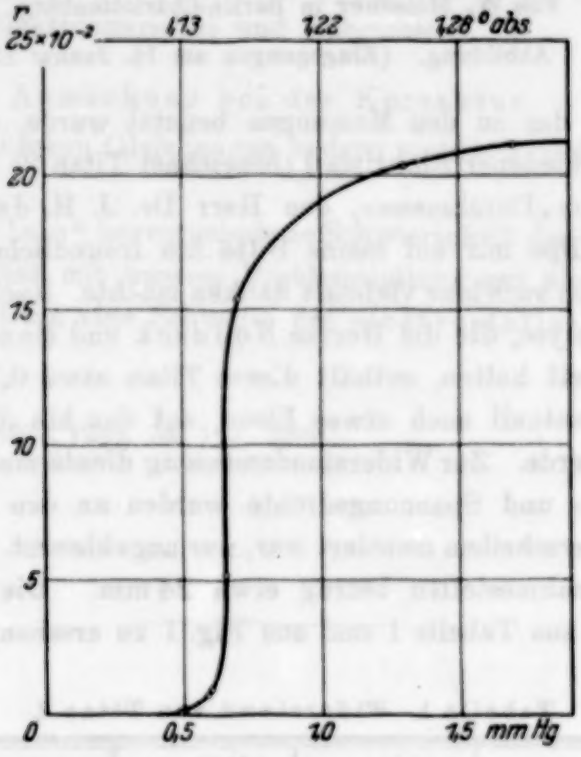


Fig. 1. Sprungpunkt von Titan 2.

im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums allerdings einen um 10 % kleineren Widerstand sowie einen merklichen Widerstandsabfall mit sinkender Temperatur.

Auch der Titan-Einkristall hat nach Tabelle 1 noch einen sehr hohen Restwiderstand von etwa 20 % des Wertes bei 0° C. Ob derselbe auf die Verunreinigungen zurückzuführen ist, mag dahingestellt bleiben. Möglich erscheint es bei 0,2 % Zirkongehalt wohl.

Wie man sieht, ist der Widerstandsabfall bis auf weniger als 1 % des Restwiderstandes, der bei 4° abs. vorhanden ist, verfolgt, wirkliche Supraleitfähigkeit aber noch nicht erreicht. Die Messungen in noch

* B. Gudden, Ergebn. d. exakt. Naturw. 8, 143, 1924.
** P. Clausing und G. Moebis, Physica 7, 245, 1927.

tieferen Temperaturen sollen nachgeholt werden, sobald ihre Herstellung ermöglicht ist. Nach dem Charakter der Übergangskurve kann aber kaum ein Zweifel bestehen, daß die wirkliche Supraleitfähigkeit bei geringer weiterer Temperatursenkung eintreten wird.

Es ergibt sich die Frage, ob der Widerstandsabfall auch bei völlig reinem Titan vorhanden wäre oder einer Verunreinigung zuzuschreiben ist. Ein Zirkon-Einkristall (ebenfalls von Herrn Dr. de Boer) mit $r = 0{,}04$ bei 4° abs. zeigt nach meinen Messungen zwischen 4° und 1,1° abs. nur eine Widerstandsabnahme von 8 %. Daß der am Titan beobachtete Abfall der Verunreinignng durch Zirkon zuzuschreiben ist, ist also äußerst unwahrscheinlich. Auch daß der sehr geringe Bleigehalt maßgebend ist, ist nicht anzunehmen. Denn im Falle der Supraleitfähigkeit zufolge geringen Bleigehaltes erfolgt der Widerstandsabfall beim Cadmium z. B schon in viel höherer Temperatur und vor allem innerhalb eines Temperaturgebietes von mehreren Grad. Beim Titankristall dagegen liegt der Abfall innerhalb 0,1°. Vollkommene Sicherheit über diese Frage können aber natürlich nur Messungen an noch reinerem Titan bringen.

Die dünne Wolframseele, auf der der Titankristall abgeschieden ist, kann den Widerstandsabfall nicht hervorgerufen haben, da Wolfram bis zu 1,1° abs. herunter ebensowenig supraleitend wird wie der auf einer Wolframseele abgeschiedene Zirkonkristall.

Schließlich mag bemerkt werden, daß ich auch bei Vanadium und in geringerem Maße auch bei einigen anderen Metallen bei 1,1° abs. Andeutungen zu starkem Widerstandsabfall gefunden habe. Es erscheint zurzeit nicht ausgeschlossen, daß noch viel mehr oder alle Metalle supraleitend werden, wenn man die Temperatur nur genügend weitgehend erniedrigt.

Bei den Messungen im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums leisteten Herr Dr. Steiner und Herr Giloi Hilfe.

Über Anregung von Quecksilber durch Stoß langsamer Natriumionen*.

Von B. Kirschstein in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 19. Dezember 1929.)

Das Auftreten der Linie 2537 konnte beobachtet werden beim Zusammenstoß von Quecksilberatomen mit Natriumionen, wenn letztere Spannungen bis herunter zu 35 Volt durchlaufen hatten. Außer dem Nachweis der Anregung wurde die Ausbeute an anregenden Stößen quantitativ untersucht.

Unsere Kenntnisse über Anregung und Ionisation durch Stoß langsamer positiver Ionen sind außerordentlich gering verglichen mit dem, was wir über die gleichen Prozesse beim Elektronenstoß wissen. Der Grund liegt, wie verschiedentlich betont ist**, darin, daß die Verhältnisse beim Ionenstoß sowohl in theoretischer wie in experimenteller Hinsicht sehr viel komplizierter sind.

Bei Anregung oder Ionisation durch Elektronenstoß handelt es sich um Überführung von Translationsenergie des stoßenden Elektrons in innere Energie (Anregung oder Ionisation) des getroffenen Atoms oder Moleküls. Da die Masse des Elektrons klein ist gegenüber der Masse der Atome, steht nach dem Impulssatz praktisch die gesamte kinetische Energie des Elektrons zur Verfügung. Daher ist es in diesem Falle möglich, die zur Anregung oder Ionisation verwandte Mindestenergie aus dem Geschwindigkeitsverlust der stoßenden Elektronen zu bestimmen. Beim Stoß positver Ionen dagegen sind die Massen der beiden Stoßpartner von der gleichen Größenordnung. Man hat daher beim Zusammenstoß eines Ions mit Atomen oder Molekülen zur Anregung oder Ionisation nur einen Bruchteil der kinetischen Energie des Ions zur Verfügung, der sich nach dem Impulssatz berechnet. Infolgedessen muß die Anregungs- oder Ionisationsgrenze von der Natur der Ionensorte abhängen. Dieser Bruchteil hängt außerdem noch von dem Winkel ab, den die Stoßrichtung mit der Bewegungsrichtung des Ions bildet.

Ferner kann ein Ion unter geeigneten Umständen nicht nur den erwähnten Bruchteil seiner kinetischen Energie zur Anregung oder Ioni-

---

* Göttinger Dissertation.

** J. Franck und P. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße. Berlin, Verlag Springer, 1926. Daselbst weitere ausführlichere Literaturangaben.

sation der gestoßenen Partikel verwenden, sondern auch die Energie, die frei wird, wenn es sich mit einem Elektron verbindet. So kann ein Ion, das aus einem Atom höherer Ionisierungsspannung gebildet wurde, einem Atom kleinerer Ionisierungsspannung ein Elektron entreißen, auch wenn das Ion nur eine verschwindend kleine kinetische Energie besitzt. Wenn die Differenz der Ionisierungsarbeiten groß genug ist, können durch Sekundärprozesse weitere Partikel angeregt oder ionisiert werden.

Eine weitere Schwierigkeit für Ionenstoßuntersuchungen beruht darauf, daß Ionen, wie schon seit langem bekannt ist, sehr viel schlechter anregen und ionisieren als Elektronen.

Aus den angeführten Gründen geht hervor, daß besondere Vorsichtsmaßregeln notwendig sind, wenn man für ein bestimmtes Ion und für ein bestimmtes Atom die Größenordnung der Mindestspannung bestimmen will, die eine Anregung oder Ionisation hervorrufen kann.

Im folgenden soll die Mindestenergie beim Stoß langsamer Ionen nur behandelt werden, soweit es sich um Lichtanregung handelt. Aus den in der Literatur sich hierüber findenden Arbeiten müssen nach obigem alle diejenigen ausscheiden, bei denen entweder die Ionenquelle oder das Gas nicht einheitlich waren. Dann bleiben nur wenige Arbeiten zu erwähnen.

Dempster* und später Rodenstock** arbeiteten mit langsamen Kanalstrahlen. Dempster meint im Wasserstoff Lichtanregung noch durch Wasserstoffkanalstrahlen von 5 Volt erhalten zu haben. Dieser Wert beträgt nur etwa ein Viertel des unter den günstigsten Bedingungen nach dem Impulssatz möglichen. Der Verdacht liegt daher nahe, daß hier Verunreinigungen mit niedrigen Ionisierungsspannungen zu einer Täuschung geführt haben, in dem nicht die Translationsenergie der Ionen zur Lichtanregung verwandt wurde, sondern ihre potentielle Energie gegen Elektronen (wie oben näher ausgeführt wurde).

Rodenstock** führt eine große Zahl von Messungen in verschiedenen Gasen aus und findet je nach den beobachteten Spektrallinien und den entsprechenden Gasen Mindestenergien, die bis zu 41 Volt heruntergehen. Gehören, wie in diesem Falle, Atom und Ion der gleichen Atomsorte an, so treten in der Entladung selbst die gleichen Spektrallinien auf, die man im Kanalstrahl nachweisen will. Da nun das gesuchte Anregungsleuchten ungeheuer schwach ist gegenüber dem Leuchten der Entladung, so könnte Licht, welches aus der Entladung kommt und durch mehrfache diffuse

* A. J. Dempster, Phys. Rev. 8, 651, 1916.
** H. Rodenstock, Darmstädter Dissertation 1927.

Reflexion in den Beobachtungsraum gelangt, eine Anregung durch Ionenstoß vortäuschen. Auch ist bei Anordnungen, die eine Entladung zur Erzeugung der positiven Ionen benutzen, schwer zu übersehen, wieviel das Nachleuchten der in der Entladung gebildeten Kanalstrahlen bzw. auch Resonanzfluoreszenz zum beobachteten Leuchten beitragen*. Man wird daher Beobachtungen, in denen wie bei Rodenstock eine Gasentladung als Ionenquelle benutzt wird, nicht als völlig beweisend ansehen dürfen.

Diese Fehlerquellen der Kanalstrahlmethode werden vermieden, wenn man als Ionenquelle Glühanoden benutzt, da diese nur ein kontinuierliches Spektrum aussenden. Zur Untersuchung der Anregung wurden derartige Glühanoden von Tate** und später von Jones*** verwandt. Tate arbeitete mit einer Anode, die mit Natriumphosphat überzogen war und somit (wenigstens vorwiegend) Natriumionen emittierte. Die getroffenen Atome sind Quecksilberatome. Er beobachtet das Auftreten des gesamten Quecksilberspektrums und des Natriumspektrums bei 40 Volt. Die Arbeit ist nur in einem kurzen Referat erschienen und daher einer kritischen Durchsicht nicht zugänglich.

Mit ähnlicher Anordnung wurde etwas später im gleichen Institut eine Untersuchung von Jones*** durchgeführt, über die leider auch nur eine kurze Mitteilung erschienen ist. Er arbeitet ebenfalls mit Natriumionen, die aber hier aus einer Kunsmanschen Ionenquelle (siehe unten) stammten. Seine Resultate stehen mit denen von Tate in Widerspruch. Er findet, daß 160 Volt nötig sind, um die Linie 2537, und 640 Volt, um die nächstfolgenden Terme zu erhalten.

Bei dieser Sachlage erschien es wünschenswert, mit einer definierten Ionensorte und defnierten Atom die Mindestenergie zu untersuchen, bei der sich noch Lichtemission einer Spektrallinie bekannter Anregungsspannnng nachweisen ließ, und ferner die Größenordnung der Ausbeute der Stöße festzustellen, die zur Anregung führt.

Da es das Ziel dieser Arbeit war, die Anregung bis zu möglichst niedrigen Spannungen zu verfolgen, so war der Gesichtspunkt für die

---

* Diese Fehlerquellen der Kanalstrahlmethode lassen sich vermeiden, indem man wie Dempster den Ionenstrahl durch elektrische oder magnetische Felder ablenkt oder durch Verwendung von Stoßpartnern verschiedener Atomsorten, wobei natürlich die schon erwähnten Bedenken zu berücksichtigen sind.

** J. Tate, Phys. Rev. **23**, 293, 1924.

*** E. J. Jones, ebenda **29**, 611, 1927.

Versuchsanordnung entscheidend, möglichst große Intensitäten zu erzielen und möglichst geringe Intensitäten noch nachzuweisen.

Die Anordnung ist prinzipiell die gleiche wie bei den entsprechenden Elektronenstoßuntersuchungen. Die von einer Kunsmanschen Glühanode ausgehenden Na-Ionen werden auf einem Wege von etwa 2 mm gegen ein Netz beschleunigt und treten in einen feldfreien Raum ein, in welchem sie mit Quecksilberatomen zusammenstoßen. Das emittierte Licht wurde durch ein Quarzfenster spektroskopisch beobachtet.

Das Ionenpräparat, mit welchem die Glühanode überzogen wurde, hatte uns Prof. Kunsman freundlicherweise überlassen. Es besteht aus einer grob pulverisierten Schmelze von Eisenoxyd und etwa 1 % Alkalioxyd*, und emittiert bei Temperaturen von 700° C aufwärts wohldefinierte Ionen des in der Mischung enthaltenen Alkalimetalls**. Das Ionenpräparat wurde fein pulverisiert und mit Paraffin verschmolzen auf einen Glühstreifen von Wolframblech aufgetragen und das Paraffin dann weggebrannt. Der so überzogene Glühstreifen wurde die Nacht hindurch bei schwacher Rotglut in Wasserstoff reduziert. Angaben über die erzielten Ionenströme finden sich weiter unten. Der Glühstreifen bestand aus Wolframblech von 0,04 mm Stärke, die Breite betrug 5 bis 6 mm, die Länge 33 mm. Der Glühstreifen trug auf beiden Seiten eine kleine Kerbe, um die Wärmeableitung zu kompensieren und ein gleichmäßiges Glühen über eine Länge von 25 mm zu erreichen. In dieses Stück waren mit Hilfe einer besonders spitzen Nadel einige hundert feine Löcher eingeschlagen, um eine rauhe Oberfläche zu erzielen; dies war nötig, weil das Ionenpräparat sonst nicht genügend haftete. Die Glühstreifen wurden vor der Verwendung einige Stunden bei Weißglut ausgeheizt. Zum Ausheizen und Reduzieren der Glühstreifen waren besondere Gefäße vorhanden, die von der eigentlichen Versuchsanordnung unabhängig waren und mit einer zweiten Pumpe evakuiert wurden. Die Glühstreifen konnten mit Hilfe von Normalschliffen zwischen dem eigentlichen Versuchsgefäß und den Gefäßen zum Reduzieren ausgewechselt werden.

Das engmaschige Nickelnetz N, an das die beschleunigende Spannung angelegt wurde, war zylinderförmig ausgeführt ($d = 20$ mm). Das Innere des Nickelnetzzylinders bildete den feldfreien Raum. Netz N und Glühstreifen G waren konzentrisch angeordnet, wodurch eine Fokussierung der Ionen auf die Mitte des feldfreien Raumes bewirkt wurde, da die

* C. H. Kunsman, Science **62**, 269, 1925.

** H. A. Barton, G. P. Harnwell, C. H. Kunsman, Phys. Rev. **27**, 739, 1926.

Ionen höchstens einen Zusammenstoß innerhalb des feldfreien Raumes erlitten (siehe unten). Der feldfreie Raum war gegen das Quarzfenster durch ein weitmaschiges Netz von besonders dünnem Nickeldraht abgeschlossen, um eine Aufladung des Quarzfensters zu vermeiden. Das Netz war an einen Nickelzylinder angeschweißt, welcher seinerseits leicht beweglich auf einem Glasrohr saß. Dieses war zu einer Spitze ausgezogen, um nach Art des Woodschen Horns einen dunklen Hintergrund zu erhalten. Am Ende des Nickelzylinders war eine Spiralfeder angeschweißt,

Fig. 1.

Fig. 2.

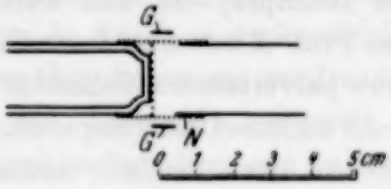


Fig. 3.

die dafür sorgte, daß das weitmaschige Nickelnetz stets am Quarzfenster dicht anlag. Dadurch war es möglich, die Ionen dicht vor dem Quarzfenster vorbeizuschießen und so die Reabsorption der Linie 2537 auf ein Minimum herabzudrücken.

Das Quarzfenster befand sich am Ende eines Quarzrohrs, das sich nach außen zu erweiterte und in einen Schliff endete. Um das vom Glühstreifen ausgehende Licht abzuhalten, war das Quarzrohr außen platiniert und innen berußt. Das Quarzfenster wurde vor jeder Aufnahme durch Polieren gereinigt, weil sich Spuren von verdampftem Wolfram leicht auf dem Fenster niederschlugen.

Der eigentliche Versuchsraum befand sich in der Mitte einer Glaskugel (siehe Fig. 4). An zwei einander genau gegenüberliegenden Ansatzrohren Q und N befanden sich Schliffe, einerseits für das Quarzrohr, mit Quarzfenster, andererseits für das Glasrohr, welches Nickelrohr und Nickelnetz trug. Die Kugel hatte oben zwei Ansatzrohre G und Normalschliffe mit Quecksilberdichtung, um die Glühstreifen und Glühstreifenhalter einzuführen. Zwei weitere Ansatzrohre P und M führten zur Pumpe und zum Mac Leodmanometer. Der untere Teil der Kugel war mit Quecksilber gefüllt. Während der Aufnahme wurde die ganze Kugel von außen her durch einen dreiteiligen Bunsenbrenner schwach geheizt. Da jedoch der Quecksilberdampf dauernd nach sämtlichen Ansatzrohren abdestillierte, ließ sich der Dampfdruck nie genau angeben. Er war jedenfalls höher wie der bei Zimmertemperatur. Bei dem Drucke, welcher 18° C entspricht, wäre die Wahrscheinlichkeit für einen Zusammenstoß

innerhalb des feldfreien Raumes $^1/_8$ gewesen (unter Zugrundelegung gaskinetischer Querschnitte). Andererseits erlitten die Ionen niemals mehr als einen Zusammenstoß, denn dann hätte sich eine Abnahme des

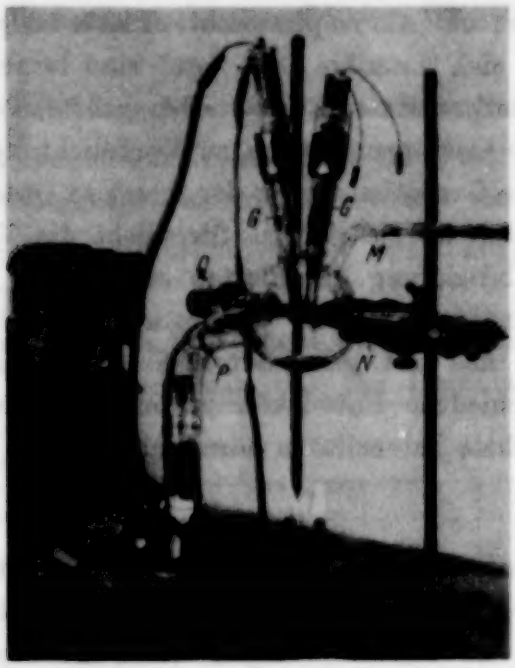


Fig. 4.

emittierten Lichtes längs des Weges der Ionen bemerkbar machen müssen. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Ion zwei Zusammenstöße erfährt, war sehr klein.

Es wurde eine Pumpe hoher Pumpgeschwindigkeit verwendet, die auch während der Aufnahmen nicht ausgeschaltet wurde, weil der Topf infolge des Heizens ständig Gas abgab. Der Gasdruck wurde während der Aufnahmen ständig kontrolliert; er überstieg niemals $1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Um sicher zu sein, daß kein Dampfdruck von Hahnfett auftreten konnte, waren Hähne an der Versuchsapparatur vollkommen vermieden und die Schliffe teils mit Quecksilber gedichtet, teils, soweit sie nicht warm wurden, mit Picein gekittet.

Ein runder Fleck von 9 mm Durchmesser aus der Mitte des Quarzfensters wurde auf die kreisförmige Öffnung des Spektrographen 6 : 1 verkleinert abgebildet. Der Spektrograph hatte ein Öffnungsverhältnis 1 : 2. Die photographische Platte war, um größere Flächenhelligkeit zu erhalten, nicht schräg gestellt. Infolgedessen wirkte der Spektrograph als Monochromator für 2537. Die Justierung von Spektrograph und Linse in

bezug auf den Topf erfolgte mit einer Quecksilberlampe als Lichtquelle unter Umkehrung des Lichtweges mit einem Stückchen Uranglas, das vor das Quarzfenster gehalten wurde.

Zur Auswahl der geeigneten Plattensorte wurde eine größere Anzahl systematisch untersucht. Als empfindlichste Platte für geringe Intensitäten von 2537 erwies sich Lumière Opta; gut sind ferner Eisenberg Ultra-Rapid und Eisenberger Extra-Rapid. Der größte Teil der Aufnahmen wurde auf Lumière Opta gemacht. Eine Vorbelichtung wurde nicht vorgenommen, weil die Gradationskurve der Lumière Opta sehr gleichmäßig ansteigt und weil das unvermeidliche Streulicht die Vorbelichtung übernahm. Eine Sensibilisierung der Platten erwies sich bei dieser Wellenlänge als unzweckmäßig, weil der Gewinn an Empfindlichkeit nicht dem Risiko entspricht, das mit jeder Sensibilisierung verbunden ist. Es wurden auch verschiedene Entwickler systematisch durchprobiert. Am besten, um schwächste Intensitäten herauszuholen, ist stark verdünntes Rodinal.

Da die Ionenstromstärke bei konstanter Heizung der Glühanode nicht konstant blieb, sondern langsam absank, erfolgten die Aufnahmen nun in der Weise, daß mit einer Heizstromstärke begonnen wurde, bei der der Ionenstrom gerade einsetzte (10^{-7} Amp.). Dann wurde die Heizstromstärke alle 5 Minuten um 1 Amp. gesteigert (bei den letzten Aufnahmen alle 3 Minuten um $^1/_2$ Amp.). Dies Verfahren wurde eingeschlagen, weil es sich zeigte, daß die Gesamtzahl der von einem Glühstreifen emittierten Ionen ziemlich unabhängig war von der Art der Heizung des Glühstreifens. Stärkere Heizung, also hohe Ionenströme kurze Zeit, und schwache Heizung, also geringe Ionenströme längere Zeit, ergaben im Strom-Zeitintegral ungefähr das gleiche. Es wurde nun das Absinken der Ionenstromstärke durch Steigerung der Heizstromstärke kompensiert. In dieser Weise ließ sich ein Ionenstrom von etwa 10^{-5} Amp. über 30 bis 40 Minuten aufrecht erhalten. Dadurch wurde ein zu starkes Anwachsen der Belichtungszeiten und damit des von dem Glühstreifen ausgehenden Streulichtes vermieden. Eine noch schnellere Steigerung der Heizstromstärke wiederum würde dazu geführt haben, daß man das Strom-Zeitintegral nicht mehr mit genügender Genauigkeit hätte bestimmen können. Die regelmäßige, stufenweise Steigerung der Heizstromstärke wurde gewählt, weil sich auf diese Weise charakteristische, reproduzierbare Kurven ergaben, wenn die Ionenstromstärke als Funktion der Zeit aufgetragen wurde; wobei man sich vergegenwärtigen

muß, daß die Heizstromstärke eine lineare Funktion der Zeit ist und die Temperatur also eine monoton ansteigende Funktion der Zeit. Fig. 5 stellt vier in dieser Weise aufgenommene Kurven dar. Alle Kurven wurden nacheinander mit dem gleichen Glühstreifen erhalten und zwar:

Kurve I mit dem neuen, unausgeheizten Glühstreifen ohne Ionenpräparat.

Kurve II mit dem ausgeheizten Glühstreifen ohne Ionenpräparat.

Kurve III mit dem ausgeheizten Glühstreifen, der mit reinem Paraffin ohne Ionenpräparat überzogen und dann reduziert war.

Kurve IV mit dem Glühstreifen, der mit Ionenpräparat überzogen und dann reduziert war.

(Daß die Kurven III und IV nicht asymptotisch in Kurve II übergehen, hat seinen Grund nur darin, daß das Durchlaufen der Kurve II

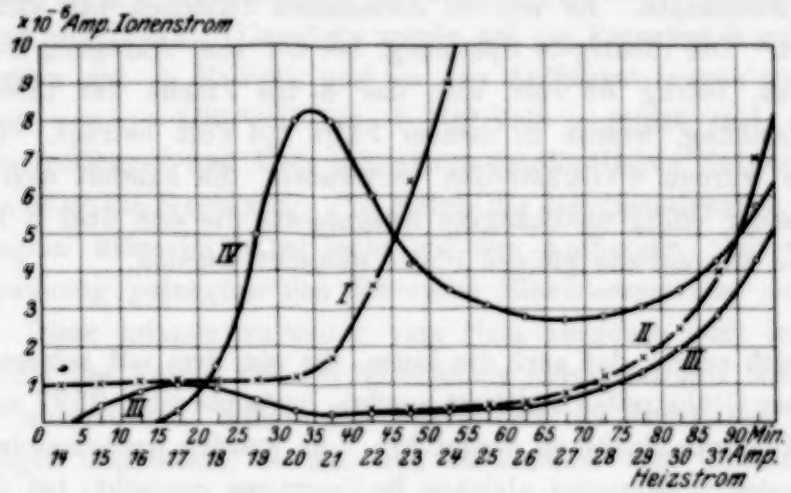


Fig. 5.

eine Ausheizung darstellt, welche bewirkt, daß sich die Kurve bei einer Wiederholung nach höheren Temperaturen verschieben würde.) Man erkennt aus diesen Kurven

1. daß der Wolframstreifen einen Teil der okkludierten Gase als Ionen abgibt (I),

2. daß sich dieser Effekt durch Ausheizen beliebig herunterdrücken läßt (II),

3. daß dieser Effekt des Ausheizens durch das Abbrennen des Paraffins teilweise rückgängig gemacht wird (Maximum der Kurve III). Das wieder aufgenommene Gas ist aber nur in die Oberfläche eingedrungen und entweicht sehr schnell wieder mit steigender Temperatur (III).

4. Die Emission des mit Ionenpräparat überzogenen Glühstreifens zeigt bei dieser Art der Heizung ein deutliches Maximum (IV) und würde mit steigender Temperatur gegen Null gehen, wenn sich nicht die Emission nach Kurve II überlagerte.

Bei den spektroskopischen Aufnahmen wurde der Heizstrom des Glühstreifens nur bis zu dem Punkt gesteigert, wo der überlagerte „falsche" Ionenstrom der Kurve II anfängt merklich zu werden. In dem angegebenen Beispiel der Kurve IV wäre die Aufnahme bei 24 Amp. Heizstrom abgebrochen worden. Dieser Punkt ist für jeden Glühstreifen etwas verschieden und hängt auch vom Ausheizen ab, deswegen wurde für jeden Glühstreifen die Kurve II gemessen, und während der Aufnahme die Kurve IV; aus beiden Kurven ließ sich dann der Punkt bestimmen, an dem die Aufnahme abgebrochen werden mußte. Hierdurch ließ es sich erreichen, daß der „falsche" Ionenstrom nur einen kleinen Bruchteil des „echten" ausmachte. Es wurden Aufnahmen zwischen 440 und 30 Volt ausgeführt. Die niedrigste Spannung, bei der sich Anregung noch nachweisen ließ, betrug 35 Volt, also das 6- bis 7fache der theoretischen Mindestspannung, welche in diesem Falle 5,4 Volt beträgt. Zu dieser Aufnahme wurden 6 Glühstreifen verwendet. Es handelt sich also um 6 voneinander völlig unabhängige Aufnahmen, die sich über 3 Tage verteilten und alle auf die gleiche Platte gemacht wurden.

Da sich zeigte, daß auch die Ionen, die von dem mit reinem Paraffin überzogenen Glühstreifen emittiert werden, imstande sind, 2537 anzuregen, wurden Kontrollaufnahmen ausgeführt. Es wurden nacheinander 2 Aufnahmen unter vollkommen gleichen Bedingungen gemacht; bei der ersten Aufnahme war der Glühstreifen mit reinem Paraffin überzogen, bei der zweiten mit Ionenpräparat. Bei der ersten Aufnahme zeigte die Platte keine wahrnehmbare Schwärzung, die zweite ergab eine zwar schwache, aber einwandfrei wahrnehmbare Schwärzung. Diese Kontrollaufnahme wurde nur bei 50 Volt beschleunigender Spannung durchgeführt, doch ist kaum anzunehmen, daß sich bei 35 Volt etwas anderes ergeben würde.

Ferner wurde erwogen, ob möglicherweise irgendetwas anderes als Ionenstoß für das Auftreten der Linie 2537 verantwortlich zu machen sei. Hier müßte man zunächst an Elektronenstoß denken. Da jedoch das einzige elektrische Feld, welches vorhanden war, Elektronen gegen den Glühstreifen beschleunigen würde, ist die Möglichkeit direkter Anregung durch Elektronenstoß ausgeschlossen.

Man könnte jedoch an die Möglichkeit denken, daß Elektronen, die vom Netz ausgehen, zwischen Netz und Glühstreifen Quecksilber anregen. Das hierbei zwischen Netz und Glühstreifen entstehende Licht könnte nun durch Resonanzfluoreszenz ein Resultat vortäuschen. Für die Loslösung von Elektronen aus dem Netz ließen sich drei verschiedene Ursachen angeben:

1. Lichtelektrisch durch die Strahlung des Glühstreifens.
2. Durch aufprallende Ionen.
3. Durch Glühelektronenemission, infolge der indirekten Heizung des Netzes durch den Glühstreifen. Die Loslösung von Elektronen wird in allen drei Fällen möglicherweise dadurch erleichtert, daß Natrium vom Glühstreifen auf das Netz herüberdestilliert, dieses überzieht und so die Austrittsarbeit für Elektronen stark herabsetzt. Es wurden Messungen durchgeführt, um diese Fehlermöglichkeit zu prüfen. Es wurde innerhalb des Netzzylinders konzentrisch zu diesem ein Nickelblechzylinder als Auffänger angebracht. Das Netz wurde auf das Potential 0 gebracht, der Glühstreifen auf + 30 Volt, und an den Auffänger wurde eine variable Spannung von — 100 Volt bis + 100 Volt angelegt und der Strom zwischen Auffänger und Erde mit einem empfindlichen Galvanometer gemessen. War die Gegenspannung gleich der beschleunigenden Spannung, so gelangten keinerlei Ionen mehr auf den Auffänger. Mit wachsender Gegenspannung gelangten nun schwache Elektronenströme auf den Auffänger. Diese können entweder vom Netz ausgehen oder infolge eines Durchgriffs des Feldes aus der Glühanode herausgezogen werden. Um dies zu untersuchen, wurde das Vorzeichen bei sämtlichen angelegten Spannungen umgekehrt, so daß nun Elektronen vom Glühstreifen ausgehen und gegen das Netz beschleunigt werden. Es ergaben sich die gleichen Kurven wie für Ionen. Wurde die Gegenspannung größer als die beschleunigende Spannung, so gelangten schwache Ionenströme auf den Auffänger. Da in diesem Falle die Ionen sicherlich infolge eines Felddurchgriffs aus der Glühkathode herausgezogen wurden, dürfte dies auch für den umgekehrten Fall zutreffen und auch hier der schwache Elektronenstrom, der bei starker Gegenspannung auftrat, nicht vom Netz, sondern vom Glühstreifen ausgehen. Damit ist also die oben erwähnte Möglichkeit ausgeschlossen, daß Elektronen zwischen Netz und Glühstreifen Quecksilber anregen und durch Resonanzfluoreszenz ein Resultat vortäuschen.

Schließlich könnte man noch an die Möglichkeit von Wiedervereinigungsleuchten denken. Das wäre nur möglich, wenn die Ionisation

sehr viel wahrscheinlicher wäre als die Anregung, denn auch wenn man Ionisation annimmt, ist die Wahrscheinlichkeit für Wiedervereinigung außerordentlich gering. Einmal sind außerordentlich wenig freie Elektronen vorhanden, sie müßten lichtelektrisch oder durch Ionenstoß aus dem Netzzylinder losgelöst sein und würden sofort wieder auf das Netz gelangen, da ihre freie Weglänge größer ist als der Durchmesser des feldfreien Raumes. Sodann wird beim Ionenstoß außer der potentiellen stets auch noch kinetische Energie übertragen, so daß Ion und Elektron sofort nach dem Stoß in verschiedenen Richtungen auseinanderfliegen und infolge der großen freien Weglänge den Versuchsraum verlassen. Es sind also weder Ionen noch Elektronen vorhanden, welche sich längere Zeit im Versuchsraum befinden, so daß also die Möglichkeit, das Resultat durch Wiedervereinigung zu erklären, kaum in Frage kommt.

Somit bleibt also nur der Ionenstoß als Ursache für das Zustandekommen der Lichtemission übrig.

Außer dem Nachweis der Anregung wurde die Ausbeute quantitativ untersucht. Hierzu wurde eine Aufnahme, die mit Ionen von 50 Volt gemacht war, verglichen mit der Emission einer Quecksilberlampe. Die von der Quecksilberlampe emittierte Energie der Wellenlänge 2537 wurde mit Doppelmonochromator und Thermosäule absolut bestimmt. Sodann wurde an die Stelle der Thermosäule die Öffnungsblende des Spektrographen gebracht und das Licht der Quecksilberlampe um einen meßbaren Betrag geschwächt, so, daß sich auf der photographischen Platte die gleiche Schwärzung ergab, wie bei der mit Ionenstoß ausgeführten Aufnahme. Es kann sich hierbei natürlich nur um eine rohe Abschätzung handeln, weil die Gleichheit von photographischen Schwärzungen nur sehr ungenau festzustellen ist und weil die Stoßwahrscheinlichkeit nicht genau bekannt war. Es ist daher bei dieser Abschätzung nicht mehr als die richtige Größenordnung zu erwarten. Es ergab sich, daß von $\approx 2 \cdot 10^6$ Stößen einer zur Anregung von 2537 führt*.

Messungen über den Verlauf der Anregungsfunktion (Ausbeute als Funktion der Spannung) wurden nicht durchgeführt, doch läßt sich mit Sicherheit sagen, daß die Anregungswahrscheinlichkeit mit abnehmender Spannung außerordentlich stark sinkt. Auf Grund der Erfahrungen, die ich im Laufe der Arbeit gemacht habe, glaube ich über die Art der

* Diese Bestimmung der Ausbeute habe ich im Ersten Physikalischen Institut ausgeführt, und ich möchte Herrn Prof. Pohl auch an dieser Stelle dafür danken, daß er mir die Ausführung dieser Messungen ermöglichte.

Abhängigkeit folgendes sagen zu können: Die Anregungsfunktion steigt mit wachsender Spannung erst langsam, dann immer steiler an, um zwischen 50 und 100 Volt einen Wendepunkt zu passieren. Dann strebt sie mit abnehmender Steigung einem Maximum zu, welches sicher bei höheren Spannungen liegt als der höchsten von mir verwendeten (440 Volt).

Zusammenfassung:

1. Es konnte Anregung der Linie 2537 durch Stoß von Na-Ionen bis herunter zu 35 Volt nachgewiesen werden.

2. Bei 50 Volt führt von 10^5 Stößen einer zur Anregung.

Ich möchte Herrn Prof. Franck meinen herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung bei ihrer Ausführung.

Göttingen, II. Physik. Institut der Universität, 17. Dezember 1929.

Untersuchungen an Scheiben, die in einer tönenden Luftsäule rotieren*.

Von **Albert Schmidt** in Gießen.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Dezember 1929.)

Die von R. Befort im konstanten Luftstrom experimentell untersuchte Rotation einer Scheibe wird auch im Rohre einer tönenden Pfeife erneut nachgewiesen. Sie erfolgt nach künstlichem Anstoß im Bauche von selbst im Knoten stehender Wellen.**

Leicht um ihre Symmetrieachse drehbare Scheiben werden in einem konstanten Luftstrom, wenn sie einmal angestoßen sind, in dauernde Rotation versetzt. Dies hat R. Befort** experimentell untersucht.

Daß diese dauernde Drehung auch von dem hin und her gehenden Luftstrom einer tönenden Luftsäule unterhalten wird, hat F. Neesen*** schon 1887 behauptet. Er sagt, „daß sich jedes leicht bewegliche Papierscheibchen in kontinuierliche Rotation innerhalb einer tönenden Luftsäule versetzen läßt, nur muß man durch einen äußeren Faktor diese Bewegung erst einleiten. Befindet sich das Scheibchen erst in Rotation, so wird diese durch die Bewegungen der schwingenden Luftsäule unterhalten". Ich möchte im folgenden berichten über die Untersuchungen, die ich in diesem Sinne angestellt habe, und über die Ergebnisse, zu denen ich im Kundtschen Rohr gekommen bin.

§ 1. Um einen hin und her gehenden Luftstrom zu erzeugen, benutzte ich zunächst eine elektromagnetisch erregte, lotrecht gestellte Stimmgabel nach dem Vorgange von Zernow****, wie sie auch von Thomas† und Wagenschein†† zu ihren Versuchen benutzt wurde. Die Apparatur blieb dieselbe, wie sie von Thomas beschrieben ist.

Auf die eine Zinke der Stimmgabel wurde ein Aluminiumzylinder von 10 cm Länge und 10 cm Durchmesser aufgesetzt. Ins Innere des Zylinders brachte ich Scheiben aus dünnem Aluminiumblech von verschiedener Größe und verschiedener Form (runde und eckige), die man je nach Belieben in den Schlitz einer 4 mm dicken, horizontalen Messingachse einsetzen konnte. Die horizontale Achse ragte durch Schlitze auf beiden

---

* Gekürzte Gießener Dissertation.
** Rud. Befort, ZS. f. Phys. **36**, 374, 1926, Nr. 5.
*** F. Neesen, Wied. Ann. **30**, 452, 1887.
**** W. Zernow, Ann. d. Phys. **26**, 79, 1908.
† G. Thomas, ebenda **42**, 1079, 1913.
†† M. Wagenschein, ebenda **65**, 461, 1921.

Seiten aus dem Zylinder heraus. An ihren Enden waren Spitzen angedreht, die in zwei an Messingständern angebrachten Körnern liefen. Beim Erregen der Stimmgabel erfuhr wohl die jeweilig eingesetzte Scheibe eine kleine Ablenkung, hatte jedoch immer wieder den Drang, in ihre Ruhelage zurückzukehren. Auch wenn sie von außen in Rotation versetzt wurde, so blieb sie allmählich doch in ihrer Anfangsstellung stehen, und zwar aus folgendem Grunde. Infolge der verhältnismäßig großen Länge der Achse von 33 cm war es nicht möglich, sie ganz genau auszurichten. Ihr Schwerpunkt lag also etwas unterhalb der Lagerung. Die Kräfte der schwingenden Luftmassen waren zu gering, um diese, wenn auch nur kleine Unsymmetrie zu überwinden. Um dem abzuhelfen, stellte ich jetzt die Achse senkrecht auf. Zu diesem Zwecke mußte der Zylinder, der seither oben auf der Stimmgabelzinke saß, an der Seite befestigt werden, um oberhalb und unterhalb Platz zur Lagerung der Achse zu haben. Aber auch bei dieser Anordnung war der Erfolg negativ. Ich versuchte noch alle möglichen Verbesserungen anzubringen, so z. B. verkürzte ich die Achse erheblich, machte sie bedeutend dünner, verfeinerte die Lagerung u. a. m. Das einzige Ergebnis war eben nur das, daß die Scheibe nach einem Anstoß mehrmals hin- und herpendelte und sich schließlich senkrecht zum Luftstrom einstellte. Die Reibung der Scheibenachse war im Verhältnis zu dem schwachen Luftstrom zu groß. Schließlich ließ ich noch an einem 40 cm langen Kokonfaden befestigt eine Scheibe ins Innere des schwingenden Zylinders hineinhängen. Jedoch war dies Verfahren unbrauchbar, weil die Scheibe, wenn man ihr einen Anstoß versetzen wollte, an die Zylinderwand anstieß und wahllos umherpendelte. Ich versuchte noch, die Scheibe zuerst vorsichtig in Rotation zu versetzen und dann erst die Stimmgabel zu erregen, aber auch hier blieb der gewünschte Erfolg aus.

§ 2. Da alle Versuche mit der Stimmgabel mißglückt waren, benutzte ich jetzt einen von W. König* konstruierten Apparat, bei dem die Erregung einer Luftsäule ein Wagnerscher Hammer besorgt, der gegen eine Membran schlägt. Das Glasrohr, in dem die Luft hin und her bewegt wurde, hatte einen inneren Durchmesser von 4,5 cm. Die seither benutzten Scheiben waren zu groß. Ich stellte aus dünner Pappe kleine runde Scheibchen her von 0,5 bis 2 cm Durchmesser. Als Achse diente eine Nähnadel, auf deren Spitze das Pappscheibchen symmetrisch aufgesteckt wurde. Damit die Nadel eine Führung hatte, wurde sie in ein fein ausgezogenes, genau passendes Glasröhrchen gestellt,

* W. König, ZS. f. d. phys. u. chem. Unterr. 8, 191, 1894—1895.

das am unteren Ende zugeschmolzen war. Das Röhrchen wurde in einen flachen Korkstopfen gesteckt, damit es aufrecht stehen blieb. Das Ganze war auf einer Glasplatte aufgekittet, so daß man es mit einem Drahte im Rohre beliebig hin und her ziehen konnte. Mit dieser Anordnung erreichte ich weiter nichts, als daß sich das Scheibchen nach einem Anstoß ein- bis zweimal umdrehte und nach längerem Hin- und Herpendeln schließlich senkrecht zum Luftstrom stehen blieb.

Da doch Neesen von einer „tönenden Luftsäule" sprach, führte ich meine weiteren Versuche an einer großen Galtonpfeife aus. Als Pfeifenrohr diente ein Glasrohr von 70 cm Länge und 7,2 cm innerem Durchmesser. Darin war am einen Ende ein 10 cm langes Messingrohr von 7 cm äußerem Durchmesser und 1 mm Wandstärke mit Siegellack eingekittet, so daß die ganze Länge 77 cm betrug. An das Messingrohr war am vorderen Ende eine feine Schneide angedreht, gegen die ein genau darauf passender ringförmiger Luftstrahl geblasen wurde. Der von zwei Pumpen erzeugte Luftstrom wurde in einen großen Glasballon geführt, damit die Pumpenstöße möglichst beseitigt wurden. Von hier aus wurde dann die Pfeife angeblasen. Zur Kontrolle, ob der Luftstrom konstant blieb, war hinter den Glasballon ein Wassermanometer eingeschaltet.

Von der offenen Pfeife, die ich zuerst untersuchen wollte, bin ich bald wieder abgekommen, weil durch das Anblasen ein fortlaufender Luftstrom durch das Rohr ging und Störungen hervorrief. Ich ging daher zur gedackten Pfeife über. Das hintere Ende des Glasrohres wurde mit einem Korkstopfen, später, weil die etwas rauhe Fläche des Korkes zu stören schien, mit einem gedrehten Holzklotz verschlossen.

Mit dieser Pfeife konnte man verschiedene Töne erzeugen. Ich habe mit dem Monochord die Tonhöhen bestimmt und die Schwingungszahlen wie folgt gefunden.

Grundton	. . . . .	109 Schwingungen
1. Oberton	. . . . .	328 „
2. „	. . . . .	532 „
3. „	. . . . .	756 „
4. „	. . . . .	978 „
5. „	. . . . .	1182 „

Höhere Töne kamen nicht in Frage.

Wenn man das Innere des Rohres mit feinem Korkstaub bestreute, so konnte man an einer stark ausgeprägten Rippenbildung die Knoten und Bäuche des betreffenden Tones erkennen, die dann durch außen auf das Rohr aufgeklebte Marken festgehalten wurden.

Als Scheiben wurden zuerst wieder Pappscheiben mit Nähnadeln in Glasröhrchen laufend benutzt, wie ich sie oben beschrieben habe. Damit man die Glasplatte, auf der die Scheibchen aufgestellt waren, im Rohre hin und her ziehen konnte, war durch den Holzstopfen am hinteren Ende der Pfeife ein Loch gebohrt. Hierdurch führte ein dünner Draht, der an der Glasplatte befestigt war. Durch ein zweites Loch im Holzstopfen führte ein 3 mm dickes Messingrohr, durch das man mit einem Luftstrom von außen dem Scheibchen den ersten Anstoß versetzen konnte.

Die Pfeife wurde erregt und das Scheibchen ins Innere des Rohres gestellt. Wenn man dem Scheibchen einen Anstoß versetzte, so merkte man, daß im Bauche des Tones eine Tendenz zum Laufen vorhanden war, denn es drehte sich drei- bis viermal um, pendelte dann allerdings wie ein Rayleighsches Scheibchen hin und her und blieb schließlich senkrecht zum Rohre stehen. Diese Beobachtung konnte man besonders bei größeren Scheiben von über 1 cm Durchmesser machen und bei höheren Tönen. Der Grundton und der erste Oberton schienen weniger geeignet zu sein. Auch kleinere Scheiben — es wurden solche benutzt bis zu 2 mm Durchmesser — zeigten die Erscheinung weniger gut oder gar nicht. Eine dauernde Rotation wollte immer noch nicht einsetzen. Die Reibung beim Rotieren war anscheinend im Verhältnis zu dem schwachen Luftstrom noch zu groß.

Ich ging wieder zur Aufhängemethode über. Da die Scheibe doch innerhalb des Rohres aufzuhängen war, mußte der Faden sehr kurz sein. Infolgedessen durfte nur ein solcher verwandt werden, der eine sehr geringe Torsionskraft zu überwinden hatte, also sehr dünn sein mußte. Ich benutzte zu diesem Zwecke Wollastondrähte von 0,005 bis 0,001 mm Dicke. Die Scheiben wurden aus dünnem Aluminium- oder Zinkblech hergestellt und hatten etwa 1 cm Durchmesser. Mit Hilfe der Wollastondrähte wurde also ein Scheibchen an einem runden, im Rohre hin und her verschiebbaren Gestell aufgehängt und beim Tönen der Pfeife durch Anblasen von außen in Rotation zu versetzen versucht. Und tatsächlich gelang dies im Bauche des 4. Obertones der Pfeife. Wenn das Scheibchen einmal den toten Punkt überwunden hatte, dann drehte es sich immer weiter, bis der Faden schließlich ganz aufgedrillt war, kehrte dann um und setzte die Rotation in umgekehrtem Sinne fort. Dies wiederholte sich ein paarmal, bis am Ende der Faden, der infolge seiner dünnen Beschaffenheit nicht allzu widerstandsfähig war, abriß.

Es war also somit erwiesen, daß Neesens Behauptung nicht zu Unrecht bestand, und daß weitere Untersuchungen dieser Art keine vergebliche Mühe waren.

Da nun die Wollastondrähte schnell abrissen und ihre Auswechslung sehr schwierig war, da man mit ihnen doch kein dauerndes Rotieren nach derselben Richtung erreichen konnte, mußte ein anderes Mittel ersonnen werden, um wieder einen Schritt weiter zu kommen. Aus den Untersuchungen mit den aufgehängten Scheibchen hatte ich ersehen, daß sich kleinere Scheibchen weniger gut eigneten. Ihr Durchmesser mußte mindestens 1 cm betragen. Außerdem mußten die Scheiben eine größere Masse haben — Papierscheibchen waren zu leicht, um durch ihre Trägheit den toten Punkt zu überwinden. Sodann war es erforderlich, daß sie genau symmetrisch und spielend leicht liefen.

Die Scheibchen wurden jetzt auf folgende Art hergestellt. Von einem Messingrohr von 0,75 mm Wandstärke wurde ein kleines Stück abgestochen und bis zu 1 mm gleichmäßig abgedreht. Durch die so entstandene Fassung der künftigen Scheibe wurden durch zwei genau gegenüberliegende Punkte zwei Löcher gebohrt, durch die man gerade eine dünne Nähnadel hindurchstecken konnte. Die Nähnadel, die nur wenig über den Rand des Ringes hinausragen durfte, um alle Unsymmetrie zu vermeiden, wurde auf beiden Seiten spitz angeschliffen und fein poliert. Das Innere des Ringes wurde mit Paraffin ausgegossen. Da beim Eintrocknen das Paraffin sich ungleichmäßig verteilte, wurden mit Rasierklingen die Unebenheiten abgeschabt und so eine ganz glatte Fläche hergestellt, die auf den Messingring genau paßte. Die Scheibchen bestanden also aus einer Paraffinschicht von 1 mm Dicke, die von einem Messingring umgeben war.

Zwecks Lagerung der Scheiben wurde in das Pfeifenrohr ein Messingring von 7 cm äußerem Durchmesser und 2 cm Breite gebracht. Derselbe war innen nach den beiden Rändern hin spitz zugedreht, damit er der Luftströmung keinen großen Widerstand bieten und möglichst wenig Störungen hervorrufen konnte. In der Mitte des Ringes waren an zwei gegenüberliegenden Punkten zwei feststehende Achsen aus Silberstahl mit feinem Gewinde eingeschraubt. Zum Feststellen der Achse war auf jeder Seite eine Mutter, die man gegen den Ring anschrauben konnte. Die nach innen stehenden Enden des Silberstahls waren ein wenig ausgehöhlt und mit Schmirgelpulver fein poliert. In diesen Höhlungen liefen die Spitzen der Nähnadel, die durch die Scheiben als Symmetrieachse gesteckt war. Zu jeder Scheibe waren besondere feststehende Achsen vorhanden, weil die Nähnadeln, die doch die rotierenden Achsen der Scheiben bildeten, je nach der Größe der Scheibe verschiedene Längen hatten. Die Zusammenstellung mußte eine derartige sein, daß die Scheiben

genau in der Mitte des Ringes liefen. Diese Art der Achsenführung schien sich anfangs gut zu bewähren, doch zeigten sich bald noch gewisse Nachteile. Wenn man z. B. die festen Achsen etwas zu fest gegen die Nähnadel einstellte, dann klemmte sich die Scheibe, stellte man sie etwas zu lose ein, dann schleuderte die Scheibe oben hin und her und verursachte dadurch Unregelmäßigkeiten. Um dem abzuhelfen, wurde die obere Silberstahlachse ganz entfernt und dafür ein dünnes Messingband angebracht, das in einem feinen Loch den oberen Teil der Nähnadel führen konnte (siehe Fig. 1). Es zeigte sich, daß so die Scheibe sehr leicht und gleichmäßig lief. Damit wurden dann auch die späteren Versuche ausgeführt.

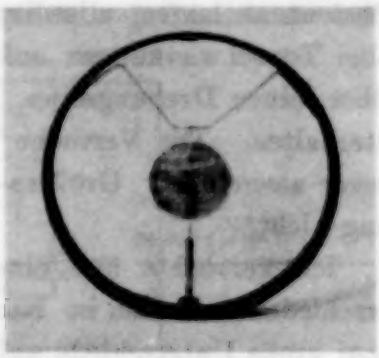


Fig. 1.
Lagerung der verwendeten Drehscheiben.

Zum Verschieben des Ringes innerhalb des Glasrohres waren an zwei horizontal gegenüberliegenden Stellen zwei lange Eisendrähte von 2 mm Dicke angebracht. Dieselben wurden geführt in zwei Messingröhrchen, die in den Holzstopfen, der die Pfeife verschloß, eingesetzt waren. Am Ende war der eine Draht senkrecht umgebogen und an den anderen festgelötet, so daß man die beiden Drähte, die parallel zueinander lagen, gleichmäßig hin und her ziehen konnte. Sie waren außerhalb der Pfeife aufgelegt auf einem Brett, hatten dort einen Zeiger, womit man auf einer Meßlatte ablesen konnte, an welcher Stelle des Pfeifenrohrs sich die Scheibe befand.

Die Untersuchungen waren zunächst immer noch, wie bisher alle anderen, qualitativ. Es galt vor allem zu ergründen, ob sich das neue System überhaupt zu genaueren Messungen bewährte. Mit dem Grundton wurde angefangen. Nach und nach wurden dann die Obertöne durchprobiert.

Die Ergebnisse waren folgende: Bei den tiefen Tönen kam eine dauernde Rotation nicht zustande. Erst im Bauche des dritten Obertons ($n = 756$) drehte sich eine Scheibe von 2 cm Durchmesser, wenn sie durch einen äußeren Anlaß in Rotation versetzt war, ein paarmal um, wurde dann wieder gehemmt, machte eine Anzahl Schwingungen und blieb schließlich senkrecht zum Luftstrom stehen. Beim vierten Oberton wurde im Bauche die Rotation dauernd unterhalten, sowohl im einen wie im anderen Sinne, sie mußte allerdings erst durch einen „äußeren Faktor", wie auch Neesen

schreibt, eingeleitet sein. Dies geschah so: Wenn das Scheibchen schräg stand und der Ton setzte ein, dann pendelte es hin und her. Unterbrach man im geeigneten Augenblick den Ton — dies konnte man z. B. dadurch bewirken, daß man ein Stück Papier vor den Spalt hielt —, so rotierte das Scheibchen infolge seiner Trägheit weiter. Setzte nun der Ton, wenn das Scheibchen durch die Lage parallel zum Rohre ging, wieder ein, dann kam eine dauernde Drehung zustande. Bemerkenswert ist noch, daß bei jeder Umdrehung eine Tonschwankung wahrzunehmen war, so daß man rein nach dem Gehör die Umdrehungszahl feststellen konnte. Brachte man das Scheibchen in einen Knoten, so fing es merkwürdigerweise von selbst an zu laufen, allerdings immer nach derselben Richtung, ohne daß dabei Tonschwankungen auftraten. Im nächsten Knoten änderte es von selbst seinen Drehungssinn. Die Rotation wurde dort ebenfalls dauernd unterhalten. Die Versuche wurden mit einer Scheibe von 2 cm Durchmesser ausgeführt. Größere oder kleinere Scheiben zeigten diese Erscheinung nicht.

Ich versuchte nun eine Abhängigkeit der Umdrehungszahlen von verschiedenen Stellen im Bauche bzw. Knoten herzuleiten. Jedoch traten dabei große Unterschiede auf, ja sogar an ein und derselben Stelle konnte man beträchtliche Schwankungen beobachten. Zuweilen blieb das Scheibchen, welches vorher rotierte, plötzlich stehen, ohne daß man seine Lage veränderte oder an dem Ton etwas regulierte. Dadurch konnte man vermuten, daß sich durch das Anblasen vielleicht ab und zu Störungen bildeten, die sich durch das Rohr hindurch bewegten. Die beiden Pumpen, die den Luftstrom erzeugten, arbeiteten etwas ungleichmäßig, so daß dadurch, wenn auch nur kleine Tonschwankungen zustande kamen, die sofort ihren Einfluß auf die Umdrehung des Scheibchens geltend machten. Auch war es sehr schwierig, den Spalt, aus dem die Luft herauskam, sehr gleichmäßig zu machen, da die Rundung der verschiedenen ineinandergesteckten Messingrohre nicht exakt genug war. Es waren dies alles Verhältnisse, die dafür sprachen, von der Benutzung der Galtonpfeife abzusehen und die Töne auf eine andere gleichmäßige Art zu erzeugen. Das Nächstliegende war, ein Telephon durch einen Schwingungskreis zum Tönen zu bringen und durch Resonanz die Luftsäule im Rohre zu erregen.

§ 3. Ich benutzte, da ich einen ziemlich intensiven Ton brauchte, drei KTD-Verstärkerröhren Type VT 52 nach folgender Schaltung.

Die Heizung der Röhren wurde hintereinandergeschaltet, Gitter und Anode parallel. Zum Heizen der Röhren wurden 24 Volt Spannung

angelegt, die mit einem Schiebewiderstand reguliert werden konnten. Der Heizstrom betrug 1,1 Amp.

Die Anodenspannung wurde zunächst der positiven Phase des städtischen Lichtnetzes entnommen und betrug 220 Volt. Sie war negativ geerdet, und es wurde, da die Heizbatterie einen positiven Erdschluß hatte, — A mit + H zusammengelegt. Die beiden Spulen Sp. 1 und Sp. 2 waren hintereinandergeschaltet und außerdem induktiv variabel gekoppelt. Es waren Honigwabenspulen von 1000 und 1100 Windungen. Das eine Ende der Spulen lag am Gitter, das andere am Telephon. Parallel zu den Spulen wurden Kondensatoren gelegt, womit man eine Kapazität von 0 bis 0,5 μF je nach Belieben einstellen konnte. Im Anodenkreis wie

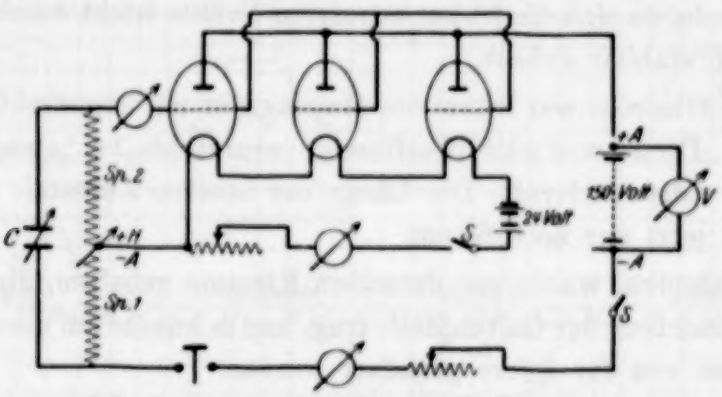


Fig. 2. Schaltschema für die Telephonerregung.

auch im Gitterkreis lagen je ein empfindliches Milliamperemeter, außerdem konnte man die Anodenspannung am Voltmeter V kontrollieren.

Als Telephon zeigte sich als einzig zweckmäßig ein altes großes Heerestelephon von Siemens & Halske mit einem Magnetspulenwiderstand von 200 Ohm.

Wenn die Röhren in Betrieb gesetzt wurden, dann gab das Telephon einen Ton von sich, den man auf verschiedene Arten regulieren konnte. Änderte man z. B. den Heizstrom, so änderte sich die Tonhöhe. Gab man den Röhren eine andere Anodenspannung, so sprang der Ton in einen anderen über. Durch Verändern der Kapazität oder Selbstinduktion, sei es durch Auswechseln oder durch Koppeln der Spulen, sei es durch Einschieben eines Eisenkerns in die Spulen, war ebenfalls die Möglichkeit gegeben, Tonhöhe und -stärke zu verändern. Es schienen dies alles Vorteile zu sein, die gestatteten, jeden beliebigen Ton einzustellen. Später jedoch zeigte sich, daß gerade die Vielseitigkeit der Tonänderung für exakte Messungen einen gewissen Nachteil hatte. Denn jede Schwankung, sei es im Heizstrom, sei es im Anodenstrom oder sonstwo, machte sich

im Ton bemerkbar. Um die Schwankungen im Anodenstrom möglichst zu beseitigen, nahm ich anstatt des Lichtnetzes drei Kasten Hochspannungsakkumulatoren von zusammen 150 Volt, die wohl momentan genügten, jedoch bei einer längeren Stromentnahme schnell abfielen und die Spannung zurückgehen ließen. Ich machte es später so, daß ich die Akkumulatorenbatterien über einen Lampenwiderstand während der Messungen ständig an das städtische Lichtnetz auf Ladung legte. Dadurch waren die Schwankungen des Lichtnetzes wohl etwas abgedämpft, doch immerhin nicht ganz beseitigt.

An dem Pfeifenrohr wurden noch einige Abänderungen getroffen. Die Vorrichtung zum Hin- und Herziehen des Messingrings, der die Scheiben lagerte, wurde, da sich die früher benutzten Drähte leicht durchbogen oder verkanteten, stabiler gebaut.

In das Glasrohr war früher ein Messingrohr mit angedrehter Schneide angekittet. Dieses war jetzt überflüssig, verursachte höchstens Störungen und wurde daher entfernt. Die Länge der inneren Luftsäule des Rohres betrug also jetzt nur noch 68 cm.

Das Telephon wurde von derselben Klemme gehalten, die früher die Anblasevorrichtung der Galtonpfeife trug, und es konnte auf einem Schlitten sein Abstand von der Röhre geändert werden.

Messungen der Umdrehungszahlen. Gemessen wurden die Umdrehungszahlen der Scheiben, verändert der Abstand der Scheiben vom geschlossenen Ende der Röhre. Benutzt wurden zwei Paraffinscheiben von 2 und 3 cm Durchmesser.

Um die Messungen ausführen zu können, mußte zuerst der Ton genau eingestellt werden. Als günstigster und bisher auch allein brauchbarer Ton erwies sich nach vielen Versuchen der von der Frequenz 1068. Es war der 4. Oberton des Rohres.

Sehr schwierig war es, bei Unterbrechungen der Messungen den richtigen Ton, besonders auch dieselbe Intensität des Tones wiederzubekommen. Denn änderte sich Tonhöhe oder auch Tonstärke nur ein wenig, so blieb die Scheibe stehen. Es mußten also ständig die Instrumente im Schwingungskreis kontrolliert werden, und zwar mußten sie für diesen Teilton folgende Einstellung haben.

Anodenspannung	148 Volt
Anodenstrom Ia	41 mA
Gitterstrom Ig	19 mA
Heizstrom	1,1 Amp.

Der Abstand der Telephonmembrane von der Öffnung der Röhre mußte auch immer der gleiche sein und betrug 26 mm.

Die Messungen wurden ausgeführt im 2. und 3. Knoten und im 2. und 3. Bauch, also in einem Abstand vom geschlossenen Ende der Röhre von 12 bis 42 cm. Es stellte sich heraus, daß in diesem Teile die Umdrehungen am konstantesten waren, während sowohl am vorderen wie auch am hinteren Ende sich große Unregelmäßigkeiten zeigten.

Knoten. In den Knoten fing die Scheibe von 2 cm Durchmesser von selbst an zu laufen, und zwar im 2. Knoten, also bei 15,2 cm Abstand rechts, und im 3. Knoten bei 30,4 cm Abstand links herum. Auch etwa 2 cm vor und hinter dieser Anfangsstelle lief sie, wenn sie einmal

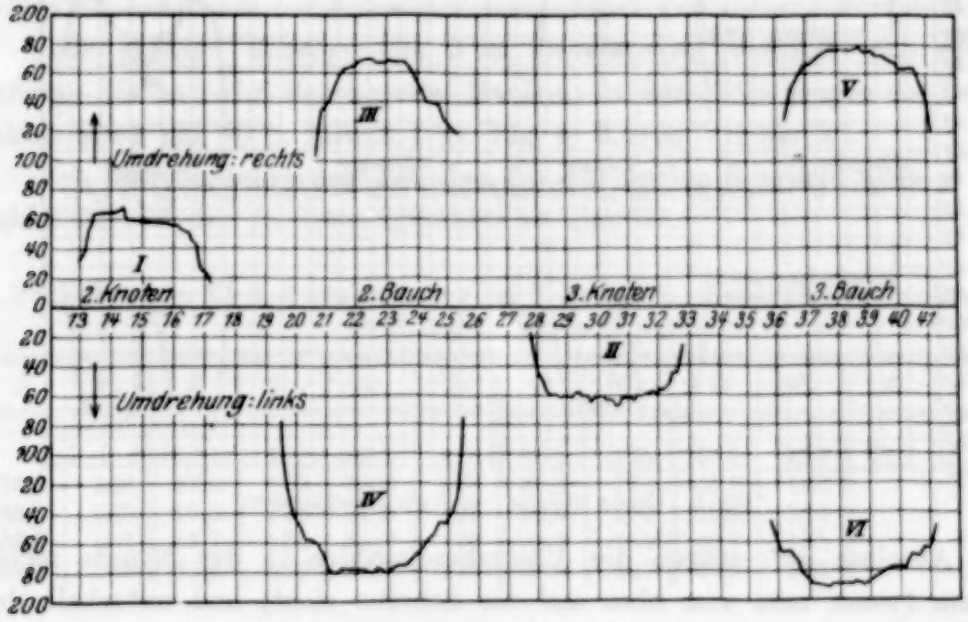


Fig. 3. Kleine Scheibe von 2 cm Durchmesser.

in Rotation war, noch weiter. Die größere Scheibe von 3 cm Durchmesser lief in den Knoten gar nicht.

Bauch. In den Bäuchen drehten sich beide Scheiben sowohl rechts als auch links, jedoch mußten sie durch einen äußeren Faktor erst in Rotation versetzt werden. Dies geschah so: Die Scheibe wurde, ehe das Telephon tönte, schräg zur Röhre eingestellt. Sobald der Ton einsetzte, fing sie an zu schwingen. Dann wurde der Ton durch Öffnen des Anodenstroms an einem Stromschlüssel kurz unterbrochen. Die Scheibe lief dann weiter und sobald sie durch die Lage parallel zum Rohre hindurchging, mußte der Ton wieder einsetzen, dann blieb sie dauernd in Rotation. Man konnte so Rechts- und Linksdrehung zustande bringen. Bei jeder Umdrehung der Scheibe machte sich eine Tonschwankung be-

merkbar, so daß man nach dem Gehör die Drehzahlen feststellen konnte, während man im Knoten die Scheibe mit dem Auge beobachten mußte, weil Tonschwankungen hier nicht wahrzunehmen waren.

Die Ergebnisse der Messungen sind auf einem Koordinatensystem folgender Art zusammengestellt (siehe Fig. 3 und Fig. 4). Die auf der Abszisse aufgetragenen Zahlen bedeuten von links nach rechts die jeweilige Entfernung der Scheibenachse vom geschlossenen Ende der Röhre. Knoten und Bäuche sind gekennzeichnet. Auf der Ordinate sind oberhalb

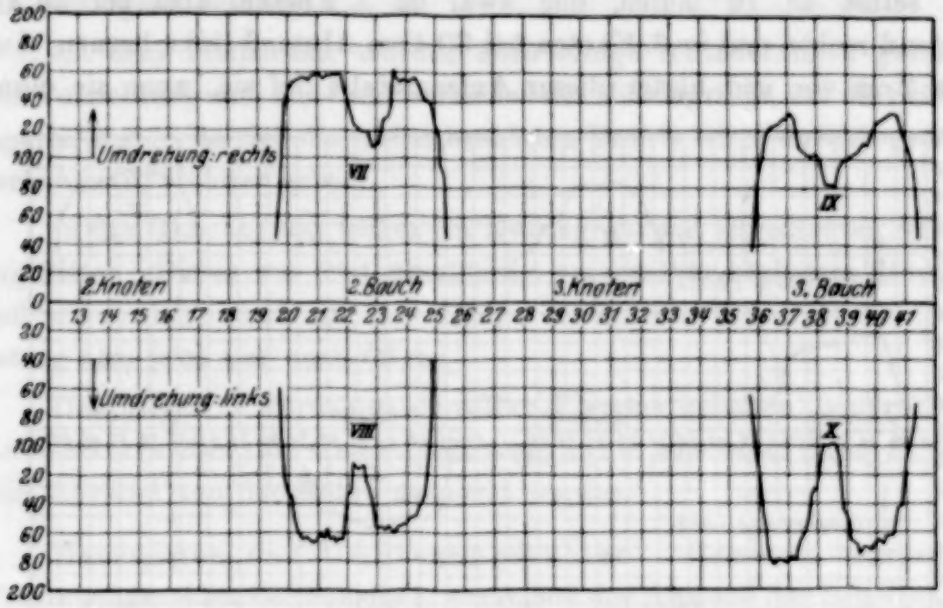


Fig. 4. Große Scheibe von 3 cm Durchmesser.

der Abszisse aufgetragen die Umdrehungszahlen in der Minute rechts herum (wenn man von oben auf die Scheibe sieht) und unterhalb der Abszisse links herum.

Man sieht also daraus, daß die kleine Scheibe von 2 cm Durchmesser in einem Knoten immer nur nach einer Richtung lief, und zwar im 2. Knoten (vom geschlossenen Ende der Pfeife aus gerechnet) rechts (Kurve I) und im 3. Knoten links (Kurve II). Die Drehungen setzten hier ohne Anstoß ein.

Folgende Tabelle gibt ein Zahlenbeispiel für die Umdrehungen der kleinen Scheibe im 3. Knoten, die gleichwertig ist mit Kurve II.

In den Bäuchen liefen beide Scheiben sowohl rechts als auch links herum. Die Scheibe von 2 cm Durchmesser hatte in der Mitte des Bauches ein Maximum der Umdrehungszahlen. Nach den Knoten hin nahmen diese Zahlen ab, bis die Scheibe schließlich stehen blieb. Der Drehungssinn war dabei gleichgültig (vgl. Kurve III bis VI).

Scheibe von 2 cm Durchmesser im 3. Knoten. Umdrehung links.

E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l
		28,0	41	29,0	60	30,0	61	31,0	62	32,0	60
		28,1	47	29,1	61	30,1	61	31,1	62	32,1	56
		28,2	50	29,2	62	30,2	62	31,2	64	32,2	56
		28,3	56	29,3	59	30,3	64	31,3	60	32,3	54
		28,4	58	29,4	58	30,4	64	31,4	60	32,4	52
		28,5	60	29,5	60	30,5	64	31,5	60	32,5	45
		28,6	59	29,6	60	30,6	68	31,6	59	32,6	45
		28,7	60	29,7	60	30,7	67	31,7	58	32,7	36
27,8	18	28,8	61	29,8	65	30,8	62	31,8	58	32,8	25
27,9	30	28,9	61	29,9	60	30,9	62	31,9	58		

U = Umdrehungszahl pro Minute (l = links herum).
E = Entfernung vom geschlossenen Ende der Röhre in Zentimetern.

Die größere Scheibe von 3 cm Durchmesser verhielt sich etwas anders. Sie hatte im Bauche zwei Maxima; in der Mitte gingen die Drehzahlen etwa um 30 % zurück (vgl. Fig. 4, Kurve VII bis X).

Ich gebe in folgenden Tabellen für die beiden Scheiben noch je ein Zahlenbeispiel der Umdrehungszahlen im Bauche.

Scheibe von 2 cm Durchmesser im 3. Bauche. Umdrehung rechts.
(Vgl. Fig. 3, Kurve V.)

E	U_r	E	U_r	E	U_r	E	U_r	E	U_r	E	U_r
		37,1	167	38,1	176	39,1	175	40,1	163	41,1	121
36,3	128	37,3	170	38,3	176	39,3	172	40,3	163		
36,5	150	37,5	174	38,5	176	39,5	172	40,5	164		
36,7	157	37,7	176	38,7	178	39,7	169	40,7	155		
36,9	165	37,9	176	38,9	175	39,9	167	40,9	145		

Scheibe von 3 cm Durchmesser im 2. Bauche. Umdrehung links.
(Vgl. Fig. 4, Kurve VIII.)

E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l	E	U_l
		20,0	133	21,0	163	22,0	132	23,0	157	24,0	154
		20,1	134	21,1	162	22,1	132	23,1	155	24,1	151
		20,2	149	21,2	164	22,2	111	23,2	156	24,2	150
		20,3	155	21,3	158	22,3	114	23,3	157	24,3	149
		20,4	160	21,4	165	22,4	115	23,4	155	24,4	143
		20,5	164	21,5	164	22,5	114	23,5	158	24,5	139
		20,6	163	21,6	166	22,6	113	23,6	159	24,6	134
19,7	60	20,7	165	21,7	164	22,7	126	23,7	155	24,7	123
19,8	98	20,8	167	21,8	165	22,8	131	23,8	155	24,8	100
19,9	122	20,9	166	21,9	152	22,9	148	23,9	154	24,9	40

Deutung der aufgetretenen Erscheinungen. Mit den Strömungen, die sich zwischen Bauch und Knoten einer schwingenden

Luftsäule ausbilden, hat sich schon Dvorak beschäftigt. In einer Arbeit vom Jahre 1876* schreibt er: „Es strömt an den Röhrenwänden die Luft von dem Bauche zu dem Knoten, im Innern der Röhre jedoch von dem Knoten zu dem Bauche." Hierauf stützt sich Lord Rayleigh**, der in seiner theoretischen Arbeit zu dem Ergebnis kommt, daß sich in einer tönenden Pfeife zwischen den Bäuchen *B* und den Knoten *Kn* Wirbel ausbilden, wie Fig. 5 zeigt. Die Wirbel sind rotationssymmetrisch zu denken.

Mit dieser Art der Strömung ist die Deutung meiner Versuchsergebnisse nicht möglich. Nun ist doch einzusehen, daß die kreissymmetrisch berechneten Anordnungen sehr leicht gestört werden können, wenn irgendwelche Hindernisse auftreten. Auch Dvorak behauptet schon, daß die Reibung der Luft an den Röhrenwänden Störungen hervorruft. „Es sind nämlich", so heißt es bei ihm, „in dem ganzen Röhrenquerschnitte die Verhältnisse nicht immer dieselben, an den Wänden der Röhre sind die Exkursionen der Luft wegen der Reibung kleiner als in der Mitte. Dieser Unterschied in der Größe der Exkursionen muß dann besonders groß sein, wenn die Schwingungen in der Röhre sehr heftig sind, denn dann ist auch die Reibung an den Wänden sehr groß."

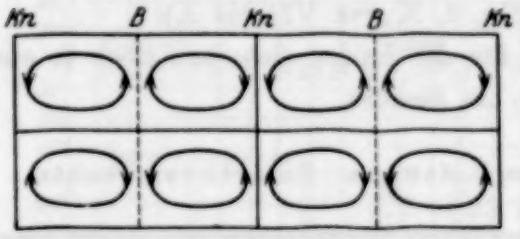


Fig. 5. Dvorak-Rayleighsche Wirbel.

Da bei meinen Versuchen nur bei maximaler Erregung die Dreherscheinungen in Bäuchen und Knoten beobachtbar waren, liegt nahe zu vermuten, daß sich auch hier die Dvorak-Rayleighschen Wirbel nicht in der gezeichneten Form ausbildeten. Auch wird durch das Anbringen der Drehscheibe und ihrer Haltevorrichtung die Rotationssymmetrie sicherlich gestört.

Leichter verständlich werden die obigen Ergebnisse, wenn man in der zur Drehscheibenachse senkrechten Ebene eine schwache Strömung in der Art der Fig. 6 annimmt.

Dann ist zu erklären, daß in den Knoten eine von selbst einsetzende Bewegung eintritt, da dort ein Kräftepaar vorhanden ist, das in aufeinanderfolgenden Knoten entgegengesetzten Umlaufsinn aufweist. In den Bäuchen dagegen würde, da dort kein Kräftepaar, sondern eine zur

---

* V. Dvorak, Pogg. Ann. **157**, 61, 1876.
** Lord Rayleigh, Phil. Trans. **175**, 1, 1883.

Ebene durch Rohr- und Scheibenachse senkrechte Strömung vorhanden ist, eine bewegliche Platte bei eingeleiteter Drehung diese Drehung beibehalten, wie die von Befort beschriebenen Scheiben im Luftstrom. Reicht der Anstoß zur dauernden Drehung nicht aus, so stellt sich allerdings die Scheibe senkrecht zur Rohrachse. Das zeigt, daß die Wirbelbewegung nur schwach sein kann und die Longitudinalschwingungen im Rohre überwiegen. Man könnte vermuten, daß die der Zeichnung 6 entsprechende Bewegung erst einsetzt, wenn die Scheiben in Rotation gebracht sind. Dagegen spricht aber, daß die Drehbewegung in den Knoten von selbst einsetzt. Ob solche oder ähnliche Luftbewegungen vorliegen, konnte experimentell noch nicht ermittelt werden. Auch steht noch nicht fest, ob Schwingungen quer zur Rohrachse in dem weiten

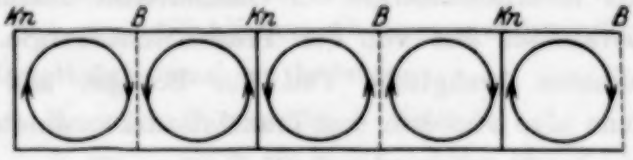


Fig. 6.
Mutmaßliche Bewegung in einer zur Scheibenachse senkrechten Ebene.

Rohre eintreten können und ob erst oberhalb einer minimalen Intensität die Drehbewegungen einsetzen, und wie sie von der Frequenz abhängen, da die Bewegungen nur bei maximaler Erregung eintraten und nur ein einziger Teilton reproduzierbare Untersuchungen ermöglichte. Diese Fragen sowie ein Zusammenhang mit der Rohrweite müssen spätere Versuche klären. Es steht fest, daß die maximale Umdrehungszahl nicht von der Scheibengröße abhängt, wie auch Befort gefunden hat.

Obige Arbeit wurde angefertigt im Physikalischen Institut der Universität Gießen auf Anregung von Herrn Geh. Rat Prof. Dr. W. König. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Rat König, für die Überlassung des Themas sowie der dazu benötigten Apparate und für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung meiner Arbeit an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Zu großem Dank bin ich außerdem verpflichtet Herrn Prof. Dr. Cermak, der mich jederzeit bei meinen Versuchen durch äußerst wertvolle Ratschläge bereitwilligst unterstützt hat.

Über die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase.

Von **Koloman Széll** in Cluj-Kolozsvár-Klausenburg.

(Eingegangen am 30. November 1929.)

Es wird die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase bei hoher Temperatur berechnet. Im ersten Teil wird die auf die einzelnen Rotationskoordinaten bezügliche Rotationsenergieschwankung aus der Boltzmann-Gibbsschen Gleichung bestimmt; im zweiten Teil wird die auf die einzelnen Molekeln bezügliche Schwankung der Rotationsenergie aus der Verteilungsfunktion der Molekeln mit Hilfe der quantenmäßig möglichen Energiewerte der Molekeln berechnet. Die erhaltenen Gleichungen sind identisch mit den aus dem Boltzmannschen Prinzip gefolgerten.

Nach den gastheoretischen Untersuchungen ändern sich die Rotationskoordinaten, die Rotationsenergie der Gasmolekeln unabhängig von den Translationskoordinaten und von der Translationsenergie. Der auf die Rotationskoordinaten bezügliche Teil der Energie und der Energieschwankung kann also von dem den Translationskoordinaten angehörigen Teil unabhängig berechnet werden.

In den folgenden Zeilen wird die Rotationsenergieschwankung bei hoher Temperatur in einem kleinen Teilvolumen berechnet. Im ersten Teil (§ 1, 2) wird die auf die einzelnen Rotationskoordinaten bezügliche Rotationsenergieschwankung aus der die Zustandsverteilung festsetzenden Boltzmann-Gibbsschen Gleichung bestimmt. Im zweiten Teil (§ 3, 4, 5) wird die auf die einzelnen Molekeln bezügliche Rotationsenergieschwankung aus der Verteilungsfunktion der Molekeln mit Hilfe der quantenmäßig möglichen Energiewerte der Molekeln berechnet. Die erhaltenen Gleichungen stimmen mit dem aus dem Boltzmannschen Prinzip gefolgerten Wert (§ 6) überein.

§ 1. Wir betrachten ein mit gleichtemperiertem, mehratomigem idealen Gase gefülltes Gefäß mit vollständig reflektierenden Wänden von gleicher Temperatur (T). Wir sehen in den Molekeln von den Bewegungen der Atome und der Elektronen ab, wir behandeln also die Gasmolekeln als starre Körper. Wir betrachten ein kleines Teilvolumen V_1 des Gefäßes, $V_1 \ll V_2$, wo V_2 das Restvolumen bedeutet. Die Rotationszustandsvariablen unseres n Molekeln enthaltenden kleinen Teilvolumens seien: $\vartheta_1, \varphi_1, \psi_1, \vartheta_2, \varphi_2, \psi_2 \ldots p_{\vartheta_1}, p_{\varphi_1}, p_{\psi_1}, p_{\vartheta_2}, p_{\varphi_2}, p_{\psi_2} \ldots$, wobei ϑ_1 und φ_1, ϑ_2 und $\varphi_2 \ldots$ bzw. $\psi_1, \psi_2 \ldots$ die positive Richtung der dritten (L) bzw. der ersten (J) Hauptträgheitsachse des dem Schwerpunkt der $1, 2 \ldots$ten Molekel angehörigen Trägheitsellipsoids, weiterhin $p_{\vartheta_1}, p_{\varphi_1}, p_{\psi_1}, p_{\vartheta_2}, p_{\varphi_2}, p_{\psi_2} \ldots$ die entsprechenden Impulskoordinaten bezeichnen.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zustandsvariablen ϑ_1, φ_1, $\psi_1 \dots$ p_{ϑ_1}, p_{φ_1}, $p_{\psi_1} \dots$ in einem beliebigen Zeitpunkt zwischen ϑ_1, φ_1, $\psi_1 \dots$ p_{ϑ_1}, p_{φ_1}, $p_{\psi_1} \dots$ und $\vartheta_1 + d\vartheta_1$, $\varphi_1 + d\varphi_1$, $\psi_1 + d\psi_1 \dots$ $p_{\vartheta_1} + dp_{\vartheta_1}$, $p_{\varphi_1} + dp_{\varphi_1}$, $p_{\psi_1} + dp_{\psi_1} \dots$ liegen, ist durch die folgende Boltzmann-Gibbssche Gleichung gegeben:

$$W d\vartheta_1 d\varphi_1 d\psi_1 \dots dp_{\vartheta_1} dp_{\varphi_1} dp_{\psi_1} \dots = Ce^{-\frac{E}{kT}} d\vartheta_1 d\varphi_1 d\psi_1 \dots dp_{\vartheta_1} dp_{\varphi_1} dp_{\psi_1} \dots, \quad (1)$$

wo E die dem betreffenden Zustand entsprechende Rotationsenergie des Teilvolumens bedeutet. Die Rotationsenergie des Teilvolumens V_1 ist:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n} (Ja_i^2 + Kb_i^2 + Lc_i^2), \quad (2)$$

wo J, K, L die Hauptträgheitsmomente einer Gasmolekel, a, b, c die Komponenten der augenblicklichen Drehungsgeschwindigkeit in bezug auf die drei Hauptträgheitsachsen bedeuten.

$$\left.\begin{aligned} a_i &= \sin\vartheta_i \cos\psi_i \dot{\varphi}_i - \sin\psi_i \dot{\vartheta}_i, \\ b_i &= -\sin\vartheta_i \sin\psi_i \dot{\varphi}_i - \cos\psi_i \dot{\vartheta}_i, \\ c_i &= \cos\vartheta_i \dot{\varphi}_i + \dot{\psi}_i. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

§ 2. Benutzen wir in (1) statt p_ϑ, p_φ, p_ψ die Variablen a, b, c, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Variablen a, b, c einer Molekel zwischen a, b, c und $a + da$, $b + db$, $c + dc$ liegen, durch folgende Gleichung gegeben:

$$W da db dc = Ce^{-\frac{(Ja^2 + Kb^2 + Lc^2)}{2kT}} |D| da db dc, \quad (4)$$

wo D die entsprechende Funktionaldeterminante bedeutet. Der Mittelwert von a^2 ist aus (4)

$$\overline{a^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} a^2 e^{-\frac{Ja^2}{2kT}} da}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Ja^2}{2kT}} da} = \frac{kT}{J}, \quad (5)$$

folglich ist die zu a gehörige mittlere Rotationsenergie

$$\frac{J\overline{a^2}}{2} = \frac{kT}{2}, \text{ ebenso } \frac{J\overline{b^2}}{2} = \frac{kT}{2} \dots$$

Der Mittelwert von $(a^2 - \overline{a^2})^2$ ist aus (4)

$$\overline{(a^2 - \overline{a^2})^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} (a^2 - \overline{a^2})^2 e^{-\frac{Ja^2}{2kT}} da}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{Ja^2}{2kT}} da} = 2\left(\frac{kT}{J}\right)^2. \quad (6)$$

Das Mittelwertquadrat der zu a gehörigen Rotationsenergieschwankung ist also

$$\overline{\left(\frac{Ja^2}{2}-\frac{J\overline{a^2}}{2}\right)^2}=\frac{(kT)^2}{2}. \tag{7}$$

Derselbe Wert folgt für das mittlere Schwankungsquadrat der sich auf jede Variable (a_1, b_1, c_1 ...) beziehenden Rotationsenergie.

Im Teilvolumen V_1 ($V_1 \leqslant V_2$) sind die Änderungen der Rotationsenergien der Molekeln voneinander unabhängig. Somit ist das mittlere bzw. das mittlere relative Schwankungsquadrat der Rotationsenergie von n Molekeln unseres Teilvolumens*

$$\overline{E_S^2}=\frac{3n(kT)^2}{2} \text{ bzw. } \overline{E_r^2}_S=\frac{2}{3n}. \tag{8}$$

§ 3. Um die auf die einzelnen Molekeln bezügliche Rotationsenergieschwankung unmittelbar bestimmen zu können, werden wir die quantenmäßig möglichen Werte der Rotationsenergie einer mehratomigen Gasmolekel angeben. Eine mehratomige Molekel ist ein unsymmetrischer Kreisel. Das Quantisierungsproblem des unsymmetrischen Kreisels stößt aber auf mathematische Schwierigkeiten; wir können auf Grund der für den unsymmetrischen Kreisel erhaltenenen Resultate** nicht weiter gehen.

Bei hoher Temperatur ist jede Rotationskoordinate der Molekel „voll erregt". Außerdem nehmen wir*** bei der Berechnung der quantenmäßig möglichen Energie der Molekeln die Rotationskoordinaten als gleichberechtigt an. Der Phasenraum einer Molekel ist mit Hilfe der Gleichungen (3)

$$V_r=\int\int \ldots d\vartheta\, d\varphi\, d\psi\, JKL \sin\vartheta\, da\, db\, dc. \tag{9}$$

---

* Mit Rücksicht auf den folgenden Satz der Wahrscheinlichkeitsrechnung: Es seien x_1, $x_2 \ldots x_n$ n voneinander unabhängige Größen. Der Mittelwert des Quadrates ihrer Summe ist, wenn alle $\overline{x_i}=0$ sind, durch folgende Gleichung gegeben: $\overline{(x_1+x_2+\cdots+x_n)^2}=\overline{x_1^2}+\overline{x_2^2}+\cdots+\overline{x_n^2}$.

** Bezüglich der Quantelung des symmetrischen und unsymmetrischen Kreisels siehe M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 407, 1916; Berl. Ber. 1918, S. 1166; P. S. Epstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 398, 1916; Phys. ZS. **20**, 289, 1919; F. Reiche, Phys. ZS. **19**, 394, 1918; ZS. f. Phys. **39**, 444, 1927; F. Lütgemeier, Phys. ZS. **38**, 251, 1926; H. A. Kramers und G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929; **58**, 217, 1929.

*** Der Verfasser setzt dieselben bei der Bestimmung der Rotationsentropie der zwei- und mehratomigen Gase voraus. ZS. f. Phys. **36**, 292, 1926.

Durch Integration über ϑ von 0 bis π, über φ und ψ von 0 bis 2π, über a, b, c von $u = 0$ bis $u = \frac{1}{2}(Ja^2 + Kb^2 + Lc^2)$ erhält man

$$V_r = \frac{32\pi^3}{3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2u)^3}. \tag{10}$$

Für die Anzahl der Zellen von der Größe h^3 erhalten wir also

$$n = \frac{32\pi^3}{3h^3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2u)^3} \tag{11}$$

und daraus die quantenmäßig mögliche Rotationsenergie der n-ten Zelle:

$$u_n = \frac{1}{2}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3}(n - n_0)^{2/3}, \tag{12}$$

wo n_0 ein konstanter, positiver, echter Bruch ist *.

§ 4. Der Mittelwert der Rotationsenergie einer Molekel ist mit Hilfe der Gleichung (12), wenn wir

$$\sigma = \frac{1}{2kT}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3} \tag{13}$$

setzen:

$$\left.\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty}\sigma kT(n-n_0)^{2/3}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}}{\sum_{n=1}^{\infty}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}} \\ &= \frac{\int_0^{\infty}\sigma kT(n-n_0)^{2/3}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1}\sigma kT(n-n_0)^{2/3}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn}{\int_0^{\infty}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn}, \\ \bar{u} &= \frac{\frac{9}{8\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}}kT}{\frac{3}{4\sigma}\sqrt{\frac{\pi}{\sigma}} - (1-n_0)} = \frac{3kT}{2}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

weil σ sehr klein ist **.

* K. Szél, ZS. f. Phys. **36**, 294, 1926.

** Mittels der Eulerschen Summenformel kann man z. B. $\sum_{\nu=1}^{n} f(\nu)$ durch ein Integral ausdrücken:

$$\sum_{\nu=1}^{n} f(\nu) = \int_1^n f(x)\,dx + \frac{f(n)+f(1)}{2} - \int_1^n \vartheta(x) f'(x)\,dx, \quad |\vartheta(x)| \leq {}^1/_2$$

(siehe z. B. Riemann-Weber: Differentialgleichungen der Physik, I, S. 30, 1925). In unseren Summen brauchen wir bei hoher Temperatur ($\sigma \ll 1$) nur das erste Integral zu berücksichtigen.

Das mittlere Schwankungsquadrat der Rotationsenergie einer Molekel beträgt dann:

$$\overline{(u-\bar{u})^2} = \frac{\sum_{n=1}^{\infty}(u-\bar{u})^2 e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}}{\sum_{n=1}^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}} = \frac{\int_0^{\infty}(u-\bar{u})^2 e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1}(u-\bar{u})^2 e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn}{\int_0^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn},$$

$$\overline{(u-\bar{u})^2} = \frac{\int_0^{\infty}\{\sigma^2(kT)^2(n-n_0)^{4/3} - 3\sigma(kT)^2(n-n_0)^{2/3}\}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1}\{\sigma^2(kT)^2(n-n_0)^{4/3} - 3\sigma(kT)^2(n-n_0)^{2/3}\}e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn}{\int_0^{\infty} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn - \int_0^{1} e^{-\sigma(n-n_0)^{2/3}}dn}$$

$$+ \tfrac{9}{4}(kT)^2.$$

Nach Substitution von $(n-n_0)^{2/3} = x^2$ ergibt sich durch Integration:

$$\overline{(u-\bar{u})^2} = \tfrac{3}{2}(kT)^2. \tag{15}$$

Folglich ist das mittlere bzw. das mittlere relative Schwankungsquadrat der Rotationsenergie von n Molekeln unseres Teilvolumens

$$\overline{E_S^2} = \frac{3n(kT)^2}{2} \quad \text{bzw.} \quad \overline{E_{rS}^2} = \frac{2}{3n}, \tag{16}$$

was mit dem Wert (8) übereinstimmt.

§ 5. Im vorhergehenden Paragraphen haben wir die verschiedenen Energiewerte mit demselben statistischen Gewicht, nämlich gleich der Einheit angenommen. Bei der allgemeineren Untersuchung des Phasenraumes setzen wir voraus, daß die einzelnen Zellen verschiedene statistische Gewichte haben. Die Summe der den verschiedenen Zellen angehörigen Gewichte ist gleich der Anzahl der Zellen von der Größe h^3, daher ist unter Berücksichtigung von (11):

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = \frac{32\pi^3}{3h^3}\sqrt{JKL}\sqrt{(2u)^3}. \tag{17}$$

Bezüglich der statistischen Gewichte nehmen wir an, daß die Summe der den verschiedenen Zellen einer Molekel angehörenden Gewichte gleich der mit der Koordinatenzahl potenzierten Zellenzahl ist, d. h.

$$p_1 + p_2 + \cdots + p_n = n^3, \tag{18}$$

wo n jetzt die Anzahl der verschieden großen Zellen bedeutet. Der Wert von p_n ist also

$$p_n = n^3 - (n-1)^3. \tag{19}$$

Dieser Wert des statistischen Gewichtes tritt in den Planckschen Untersuchungen in jenem Falle auf, in welchem es drei kohärente Freiheitsgrade bei der Drehung eines starren Körpers um einen festen Punkt gibt *.

Für die quantenmäßig mögliche Energie der n-ten Zelle erhalten wir aus (17) und (18)

$$u_n = \frac{1}{2}\left(\frac{3h^3}{32\pi^3\sqrt{JKL}}\right)^{2/3}(n-n_0)^2. \tag{20}$$

Der Mittelwert der Rotationsenergie einer Molekel ist auf Grund von (19), (20)

$$\left.\begin{aligned}
\bar{u} &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty}\sigma kT(n-n_0)^2(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}}{\sum_{n=1}^{\infty}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}},\\
\bar{u} &= \frac{\int_0^{\infty}\sigma kT(n-n_0)^2(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn - \int_0^{1}\sigma kT(n-n_0)^2(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn}{\int_0^{\infty}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn - \int_0^{1}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn}.
\end{aligned}\right\} \tag{21}$$

* M. Planck, Ann. d. Phys. **50**, 405, Gleichung (49), 1916. Aus der Gleichung (49) $\left(G = \frac{4}{3}(nh)^3\right)$ folgt $p_n = \frac{G_n}{G_1} = n^3-(n-1)^3$.

Nach Substitution von $n - n_0 = x$ kann man das Integral leicht berechnen; es ergibt sich

$$\bar{u} = \frac{3kT}{2}$$

wie in der Gleichung (14).

Für das mittlere Schwankungsquadrat der Rotationsenergie einer Molekel erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}\overline{(u-\bar{u})^2} &= \frac{\sum_{n=1}^{\infty}(u-\bar{u})^2(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}}{\sum_{n=1}^{\infty}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}},\\ \overline{(u-\bar{u})^2} &= \frac{\int_0^{\infty}\{\sigma^2(kT)^2(n-n_0)^4-3\sigma(kT)^2(n-n_0)^2\}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn-\int_0^{1}\{\sigma^2(kT)^2(n-n_0)^4-3\sigma(kT)^2(n-n_0)^2\}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn}{\int_0^{\infty}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn-\int_0^{1}(3n^2-3n+1)e^{-\sigma(n-n_0)^2}dn}\\ &\quad+\frac{9}{4}(kT)^2.\end{aligned}\right\}\quad(22)$$

Substituieren wir $n - n_0 = x$ und integrieren, so erhalten wir

$$\overline{(u-\bar{u})^2} = \frac{3(kT)^2}{2}$$

wie in der Gleichung (15). Also sind auch in diesem Falle die Gleichungen (16) gültig.

§ 6. Auf Grund des Boltzmannschen Prinzips können wir mit Hilfe der Gleichung

$$W = e^{S/k} \quad (23)$$

die Schwankung der Rotationsenergie berechnen. S bedeutet die Entropie, W die Wahrscheinlichkeit des ins Auge gefaßten Zustandes; es verändere sich die Rotationsenergie (bei konstanter Anzahl der Molekeln des Teilvolumens) zugunsten des kleinen Volumens V_1 um ε. Die Rotationsenergie beträgt also

$$E_1' = E_1 + \varepsilon \quad \text{bzw.} \quad E_2' = E_2 - \varepsilon.$$

Die Entropie dieses Zustandes ist gleich der Summe der Entropien von V_1 und V_2, d. h. mit Vernachlässigung der Glieder höheren als zweiten Grades in ε:

$$S = S_1 + S_2 = \bar{S}_1 + \frac{\partial \bar{S}_1}{\partial E_1}\varepsilon + \frac{\partial^2 \bar{S}_1}{\partial E_1^2}\frac{\varepsilon^2}{2} + \bar{S}_2 - \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial E_2}\varepsilon + \frac{\partial^2 \bar{S}_2}{\partial E_2^2}\frac{\varepsilon^2}{2}, \tag{24}$$

wo $\bar{S}_1$ bzw. $\bar{S}_2$ die Entropie von V_1 bzw. V_2 bei gleichmäßiger Verteilung der Rotationsenergie angibt.

$$d\bar{S}_1 = \frac{dE_1 + p\,dV_1}{T}, \qquad \left(\frac{\partial \bar{S}_1}{\partial E_1} - \frac{\partial \bar{S}_2}{\partial E_2}\right)\varepsilon = 0, \tag{25}$$

weil $\dfrac{\partial \bar{S}_1}{\partial E_1} = \dfrac{\partial \bar{S}_2}{\partial E_2} = \dfrac{1}{T}$ ist.

$$\frac{\partial^2 \bar{S}_1}{\partial E_1^2} = -\frac{1}{T^2}\frac{\partial T}{\partial E_1}. \tag{26}$$

$\dfrac{\partial^2 \bar{S}_2}{\partial E_2^2}\dfrac{\varepsilon^2}{2}$ kann vernachlässigt werden, weil V_2 sehr klein gegen V_1 ist. Die Gleichung (23) lautet also auf Grund von (24), (25), (26)

$$W = \text{const}\,.\,e^{-\frac{a}{2}\varepsilon^2}, \tag{27}$$

worin $a = \dfrac{1}{kT^2}\dfrac{\partial T}{\partial E_1}$ bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt für den Mittelwert der Schwankung der Rotationsenergie

$$\overline{E_S^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon^2 e^{-\frac{a}{2}\varepsilon^2} d\varepsilon}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{a}{2}\varepsilon^2} d\varepsilon} = \frac{1}{a} = kT^2\frac{\partial E_1}{\partial T} = \frac{3n(kT)^2}{2}. \tag{28}$$

Folglich ist das mittlere relative Schwankungsquadrat der Rotationsenergie des Teilvolumens V_1:

$$\overline{E_{rS}^2} = \frac{2}{3n}, \tag{29}$$

übereinstimmend mit den Gleichungen (8) und (16).

Zur Theorie des Zeemaneffektes an den Salzen der seltenen Erden.

Von **H. Bethe** in München.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Mit Hilfe der vom Verfasser entwickelten* Quantenmechanik der Atome im Kristall wird der Zeemaneffekt der Spektren der Salze der seltenen Erden behandelt. Es ergibt sich in vollkommener qualitativer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund von Becquerel die Aufspaltung jeder Spektrallinie in ein magnetisches Dublett von sehr großem Abstand und häufig anomaler Polarisation, ohne daß, wie bei Becquerel, besondere Annahmen über die Aufspaltungsfaktoren g gemacht werden müssen.**

§ 1. J. Becquerel hat kürzlich in dieser Zeitschrift** in sehr übersichtlicher Weise die experimentellen Ergebnisse über die Spektren der Salze der seltenen Erden, insbesondere über ihren Zeemaneffekt, zusammengestellt. Er kommt dabei zu dem Schluß, daß die Terme des Seltene-Erde-Ions im Kristall schon ohne äußeres Magnetfeld eine gewisse Aufspaltung zeigen, die durch die elektrischen Felder der umgebenden Ionen hervorgerufen wird. Diesen „Starkeffekt im Kristallfeld" habe ich gleichzeitig* auf Grund der Wellenmechanik gefordert und näher verfolgt. Es scheint, als ob sich mit Hilfe meiner Überlegungen einige Schwierigkeiten der Becquerelschen Arbeit beheben ließen.

Becquerel nimmt das elektrische Feld im Kristall als zylindersymmetrisch um die optische Achse an. Dann müßte sich das Impulsmoment j des Ions einfach so einstellen, daß seine Projektion auf die optische Achse, m, ganz- bzw. halbzahlig wird, je nachdem, ob j ganz oder halbzahlig ist, und j müßte eine einfache Präzessionsbewegung um die Achse ausführen. Den Einstellungen $+m$ und $-m$ entspricht das gleiche Energieniveau; erst im Magnetfeld findet eine Aufspaltung in zwei Niveaus statt. Hieraus erklärt sich die Aufspaltung jeder Linie im Magnetfeld in nur zwei Komponenten; doch läßt sich die abnorme Größe der magnetischen Aufspaltung

$$\Delta\nu = H\mu\,(m'g' - mg)$$

mit der Auswahlregel $m' - m = \pm 1$ für den ordentlichen bzw. 0 für den außerordentlichen Strahl nur dadurch in Einklang bringen, daß man eine äußerst starke Änderung des Landéschen g-Faktors beim Quantensprung annimmt, ja eventuell sogar negative g-Werte.

* H. Bethe, Ann. d. Phys. (5) **3**, 133, 1929. Mit A zitiert.
** J. Becquerel, ZS. f. Phys. **58**, 205, 1929. Mit B zitiert.

§ 2. In Wirklichkeit wird nun aber das elektrische Feld im Kristall nicht Zylindersymmetrie um die optische Achse besitzen, sondern nur tetragonale bzw. hexagonale. Infolgedessen weichen Anzahl und Eigenschaften der Terme in charakteristischer Weise von den bei Zylindersymmetrie zu erwartenden ab. Dies sei für den Fall auseinandergesetzt, daß das Kristallfeld am Ort des Seltene-Erde-Ions tetragonale Symmetrie besitzt (für hexagonale laufen die Betrachtungen ganz parallel).

1. Statt des einen (zweifachen) Terms, der bei Zylindersymmetrie den Einstellungen $+m$ und $-m$ entspricht, treten bei tetragonaler Symmetrie und geradem m zwei einfache Terme auf, diese werden also durch ein hinzutretendes Magnetfeld nicht mehr aufgespalten. Das folgt daraus, daß beim Übergang von einem ungeraden zum nächsthöheren geraden j nach A, Tabelle 6, S. 148, zwei einfache Terme zu den schon vorhandenen hinzukommen und nicht ein zweifacher.

2. Nur für $j < 2$ läßt sich jedem Term ein bestimmter Wert m zuordnen, der die Komponente des Impulsmoments in Richtung der optischen Achse angibt und gleichzeitig für die Auswahlregeln bei Lichtabsorption maßgebend ist. Für größere j kann nur noch jedem Term eine Größe w zugeordnet werden, für welche die Auswahlregel ($\Delta w = 0$ für den außerordentlichen bzw. ± 1 für den ordentlichen Strahl) gilt, wobei $|w| \leqq 2$ und w ganz- oder halbzahlig, je nachdem, ob j ganz- oder halbzahlig ist*. Zu einem bestimmten w gehören aber jeweils mehrere Terme, und w hat mit dem Impulsmoment um die optische Achse nicht direkt mehr zu tun. Vielmehr entspricht jedem Term eine Bewegung, die nicht mehr eine einfache Präzessionsbewegung der Impulsachse j ist, sondern sich aus mehreren solchen Bewegungen mit $m = w$, $w \pm 4$, $w \pm 8$ usw. zusammensetzt. Die Intensität a_m^2, mit der eine Präzessionsbewegung mit bestimmtem m in die Gesamtbewegung eingeht, ist von Term zu Term verschieden und hängt außerdem noch von individuellen Eigenschaften des Kristalls ab. Besitzt das Atom nur ein Leuchtelektron, so sind diese Eigenschaften in der „wirksamen Tetragonalität"

$$u = \frac{\overline{\frac{r^2}{2!}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}}}{\overline{\frac{r^4}{4!}\frac{\partial^4 V}{\partial z^4}}} \tag{1}$$

* Zu einer Darstellung der Symmetriegruppe des Kristalls gehören dann im allgemeinen mehrere Terme. Vgl. A, § 10, 11, 22. $w = 0$ entspricht den Darstellungen Γ_1, Γ_2, $w = 2$ den Darstellungen Γ_3, Γ_4, $w = \pm 1$ der Darstellung Γ_5, $w = \pm 1/2$ Γ_6, $w = \pm 3/2$ Γ_7.

zusammenzufassen, wo die Ableitungen des erregenden Gitterpotentials V nach der Richtung der tetragonalen Achse z am Orte des Ionenkerns zu nehmen sind und $\bar{r^2} = \int r^2 \psi \bar{\psi} d\tau$ den wellenmechanischen Mittelwert des Quadrats des Abstandes des Leuchtelektrons vom Kern bedeutet. (Für ein Atom mit mehreren Elektronen wird sich ein ähnlicher Ausdruck definieren lassen.) Für kubische Symmetrie wird $u = 0$; je mehr die tetragonale Achse vor den dazu senkrechten ausgezeichnet ist, um so größer wird $|u|$ und um so ähnlicher wird die Termordnung derjenigen bei zylindersymmetrischem Feld; bei jedem Term bleibt dann nur ein $a_m^2 \approx 1$ (die übrigen a_μ^2 $(\mu \neq m)$ gehen mit $1/u^2$ oder stärker gegen Null), die Bewegung geht also in die einfache, durch dieses m charakterisierte Präzessionsbewegung über. Es scheint aber, als ob gerade der Fall kleiner u im wesentlichen bei den Salzen der seltenen Erden in Frage käme.

§ 3. Wir wollen den bisher qualitativ dargestellten Sachverhalt jetzt mit Hilfe der Eigenfunktionen ausdrücken, die ein Atom mit nur einem Leuchtelektron in tetragonalem Kristall besitzt. Sie lauten für ungerade oder halbzahlige w bis auf einen radialabhängigen Faktor, der hier belanglos ist:

$$\psi = \sum a_m P_l^m (\cos \vartheta) e^{i m \varphi}, \tag{2}$$

wo über alle $m \equiv w \pmod 4$ zu summieren ist. Die Amplituden und die zur gleichen Auswahlkonstante w gehörenden Eigenwerte bestimmen sich aus den Gleichungen

$$\sum_m a_m (\varepsilon_{m\mu} - \delta_{m\mu} \varepsilon) = 0 \text{ für alle } \mu \equiv w \pmod 4 \tag{3}$$

bzw. dem zugehörigen Säkularproblem

$$|\varepsilon_{m\mu} - \delta_{m\mu} \varepsilon| = 0, \tag{4}$$

wo die

$$\varepsilon_{m\mu} = \int V \psi^2 (r) P_l^m (\cos \vartheta) P_l^\mu (\cos \vartheta) e^{i(m-\mu)\varphi} d\tau \tag{5}$$

noch vom Kristallfeld V abhängen. Sie sind, da $m \equiv \mu \pmod 4$, genau genommen alle von Null verschieden*, jedoch für $|m - \mu| > 4$ sehr klein, nämlich von der Größenordnung

$$\left(\frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}}\right)^{|m-\mu|} \cdot \text{Gitterenergie},$$

* Für $m \not\equiv \mu \pmod 4$ ist wegen der Vierzähligkeit der optischen Achse $\varepsilon_{m\mu} = 0$, dies ist der Grund dafür, daß nur solche m in ein und derselben Eigenfunktion auftreten, die sich um ganze Vielfache von 4 unterscheiden, und damit auch für unsere Definition der „Auswahlkonstante" w.

woraus man $\varepsilon_{m,\,m\pm4} =$ einigen hundert cm^{-1} erhält, dagegen $\varepsilon_{m,\,m\pm8} \approx 0{,}2\ cm^{-1}$ usw. Die Säkulardeterminante enthält also außer in der Hauptdiagonalen und den Nachbardiagonalen lauter praktisch verschwindende Elemente. Die Elemente der Nachbardiagonalen sind dabei im wesentlichen proportional $\overline{\frac{r^4}{4!}}\frac{\partial^4 V}{\partial z^4}$, die $\varepsilon_{m\,m}$ enthalten außerdem Glieder proportional $\overline{\frac{r^2}{2!}}\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$, welche für kubische Symmetrie verschwinden, für $|u| \gg 1$ dagegen überwiegend werden. (4) hat in letzterem Grenzfall die Lösungen $\varepsilon \approx \varepsilon_{m\,m}$, woraus nach (3) $a_\mu \approx 0$ für $m \neq \mu$ und (wegen der Normierung) $a_m \approx 1$ folgt, dies entspricht der durch m charakterisierten Präzessionsbewegung (s. oben), vgl. Beispiel in A, § 11 und 22.

Das Gleichungssystem (3), (4) ist für $w = -w'$ ersichtlich konjugiert komplex zu dem für $+w'$; also gehören die beiden Eigenfunktionen ψ und $\bar{\psi}$ zum gleichen Eigenwert. Für $w = 0$ und ± 2 gibt es aber nur ebenso viele linear unabhängige Funktionen wie Lösungen der Säkulargleichung, weil die zu $-w$ gehörenden Eigenfunktionen sich aus genau denselben Kugelfunktionen $P_l^m e^{i\,m\varphi}$ zusammensetzen, wie die Eigenfunktionen zu $+w$. Deshalb ist hier jeder Eigenwert einfach, die Eigenfunktionen bekommen die reelle Form*

$$\psi' = \sqrt{2}\sum a'_m P_l^m \cos m\varphi \tag{6a}$$

bzw.

$$\psi'' = \sqrt{2}\sum a''_m P_l^m \sin m\varphi. \tag{6b}$$

Für große u bleibt wieder nur ein a'_m bzw. a''_m groß und die zu ψ' und ψ'' gehörigen Terme rücken gleichzeitig bis auf einen Abstand von der Größenordnung $\frac{250}{u^{m-2}}\ cm^{-1}$ zusammen**. Nur die beiden $m = 2$ entsprechenden Terme behalten demnach auch für große u einen Abstand von einigen hundert cm^{-1}, während für kleine u $\varepsilon' - \varepsilon''$ für alle geraden m von dieser Größenordnung ist.

---

* Weil $\int V \bar{\psi}' \psi'' = 0$, vgl. A, S. 162, treten keine aus cos und sin gemischten Eigenfunktionen auf.

** Das erkennt man, indem man die Säkulargleichungen beispielsweise für $w = 2$ sowohl für die cos-Terme $|\varepsilon'_{m\,\mu} - \varepsilon' \delta_{m\,\mu}| = 0$ wie für die sin-Terme $|\varepsilon''_{m\,\mu} - \varepsilon'' \delta_{m\,\mu}| = 0$ unter der Voraussetzung $|u| \gg 1$ näherungsweise löst und beachtet, daß

$$\varepsilon'_{m\,\mu} - \varepsilon''_{m\,\mu} = 2\int V \cdot \psi^2(r)\, P_l^m P_l^\mu (\cos m\varphi \cos\mu\varphi - \sin m\varphi \sin\mu\varphi)\, d\tau$$

$$= 2\int V\psi^2(r)\, P^{l\,m} P_l^\mu \cos(m+\mu)\varphi\, d\tau \approx \left(\frac{\text{Bahnradius}}{\text{Gitterabstand}}\right)^{m+\mu} \cdot \text{Gitterenergie}$$

nur dann von beträchtlicher Größe ist, wenn $m = \mu = 2$.

§ 4. Wir betrachten das Ion nunmehr in einem Magnetfeld $H_z = H$, das zur optischen Achse des Kristalls parallel ist. Die Eigenwertstörung erster Ordnung eines Terms mit der Eigenfunktion ψ beträgt

$$\Delta E = -i\mu H g \int \bar{\psi} \frac{\partial \psi}{\partial \varphi} d\tau \tag{7}$$

(μ = Bohrsches Magneton, g = Landéscher Aufspaltungsfaktor).

a) Für einen Term mit ungeradem oder halbzahligem w folgt aus (2)

$$\Delta E = \mu H M g, \tag{8}$$

wo

$$M = \sum a_m m \tag{9}$$

das zeitlich gemittelte mechanische Moment der entsprechenden Elektronenbewegung um die optische Achse ist. M hängt für einen gegebenen Term von der Kristalleigenschaft u ab. Den beiden Eigenfunktionen ψ und $\bar{\psi}$, die zum gleichen Term gehören, entsprechen die Termverschiebungen $\pm \Delta E$, der Term spaltet also in zwei Komponenten, die symmetrisch zum Term ohne Magnetfeld liegen.

Betrachten wir z. B. die Aufspaltung der beiden Terme (ε', ε'') mit $j = 3$, $w = \pm 1$*. Als Eigenfunktionen gehören nach A, S. 162/163 und 201 ff.,

$$\text{zu } \varepsilon' \colon \psi' = +\sqrt{\frac{1+\delta}{2}}\, P_3^3 e^{3i\varphi} + \sqrt{\frac{1-\delta}{2}}\, P_3^1 e^{-i\varphi} \text{ (und } \bar{\psi}'),$$

$$\text{zu } \varepsilon'' \colon \psi'' = +\sqrt{\frac{1-\delta}{2}}\, P_3^3 e^{3i\varphi} - \sqrt{\frac{1+\delta}{2}}\, P_3^1 e^{-i\varphi} \text{ (und } \bar{\psi}''),$$

wo

$$\delta = \frac{\frac{1}{44} - \frac{1}{5}u}{\sqrt{\frac{1}{121} - \frac{1}{110}u + \frac{1}{25}u^2}} \quad (\delta \to \mp 1 \text{ für } u \to \pm\infty).$$

Die effektiven mechanischen Momente sind also

$$M' = \pm(1 + 2\delta),$$
$$M'' = \pm(1 - 2\delta).$$

Nur wenn die tetragonale Achse sehr stark vor den beiden anderen Achsen ausgezeichnet ist, erhält man die gleiche Aufspaltung wie bei

* Natürlich ist nicht der eine Term durch $w = +1$, der andere durch $w = -1$ charakterisiert, sondern sowohl zu ε' wie zu ε'' gehört je eine Eigenfunktion mit $w = +1$ ($\bar{\psi}$), eine mit $w = -1$ (ψ).

zylindersymmetrischem Kristallfeld, indem dann der eine Term einem mechanischen Moment $M = \pm 3$ um die optische Achse, der andere $M = \mp 1$ entspricht. Im allgemeinen liegen aber beide mechanischen Momente irgendwo zwischen diesen Extremwerten, wobei ihre Gesamtsumme (gleich 2) erhalten bleibt. Für kubische Symmetrie ($u = 0$) wird z. B. $\delta = \frac{1}{4}$ und damit

$$M' = \pm\tfrac{3}{2}, \quad M'' = \pm\tfrac{1}{2}.$$

b) Für einen Term mit geradem w ist $\dfrac{\partial \psi}{\partial \varphi}$ orthogonal zu ψ [vgl. (6a), (6b)], also

$$\Delta E = 0. \tag{10}$$

Die einfachen Terme mit geradem w spalten nicht nur nicht auf, sondern verschieben sich im Magnetfeld überhaupt nicht. Das gilt allerdings nur, solange man die Störung nur in erster Ordnung zu berechnen braucht, d. h. solange die Energie des Magnetfeldes $H\mu$ klein gegen die Abstände verschiedener Terme ohne Magnetfeld ist. Bei kleiner Tetragonalität u ist diese Annahme sicher berechtigt, weil die Termabstände von der Ordnung $100\,\mathrm{cm}^{-1}$ sind, $H\mu$ dagegen bei 100 Kilogauß erst $4{,}7\,\mathrm{cm}^{-1}$ beträgt. Bei großer Tetragonalität kann dagegen der Termabstand von sin- und cos-Term ohne Feld sehr klein werden; von schwachen Magnetfeldern wird dann ein Paschen-Backeffekt hervorgerufen, der wegen seiner besonderen Einfachheit hier behandelt werden soll.

Seien $E + e$ und $E - e$ die Eigenwerte (ohne Magnetfeld), die zu den Eigenfunktionen $P_l^m \cos m\varphi$ und $P_l^m \sin m\varphi$ gehören*. Dann wird die Eigenfunktion im Magnetfeld lauten:

$$\psi = P_l^m (\alpha \cos m\varphi + i\beta \sin m\varphi) \cdot \psi(r).$$

Der Eigenwert sei $E + \varepsilon$. Dann folgt aus der gestörten Schrödingergleichung

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\psi + \left(E + \varepsilon - V + i\mu H g \frac{\partial}{\partial \varphi}\right)\psi = 0$$

in Verbindung mit den ungestörten

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta\left(\psi(r) P_l^m \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi\right) + (E \pm e - V)\,\psi(r) P_l^m \begin{matrix}\cos\\ \sin\end{matrix} m\varphi = 0$$

* Da die Tetragonalität groß sein soll, dürfen wir die Eigenfunktionen in dieser einfachen Form annehmen.

und mit

$$\int V \psi^2(r) \left(P_l^m\right)^2 \cos m\varphi \sin m\varphi \, d\tau = 0:$$

$$\alpha \cdot (e - \varepsilon) + \beta H \mu m g = 0,$$

$$-\alpha H \mu m g + \beta (e + \varepsilon) = 0,$$

$$\varepsilon_{1,2} = \pm \sqrt{e^2 + (H \mu m g)^2} = \pm e \sqrt{1 + \gamma^2}, \tag{11}$$

$$\gamma = \frac{H \mu m g}{e},$$

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 = -\beta_2 &= \sqrt{\frac{1 + \sqrt{1 + \gamma^2}}{2\sqrt{1 + \gamma^2}}}, \\ \alpha_2 = \beta_1 &= \sqrt{\frac{\gamma^2}{2\sqrt{1 + \gamma^2}\left(1 + \sqrt{1 + \gamma^2}\right)}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Sobald also $H \mu m g$ merklich gegenüber dem halben Abstand e der beiden Terme wird, beginnt sich das Magnetfeld bemerkbar zu machen, indem es die beiden Terme weiter voneinander trennt. Der Effekt des Magnetfeldes ist quadratisch bei kleinen Feldstärken:

$$\Delta E = \frac{(\mu m g)^2}{2e} \cdot H^2. \tag{13}$$

Bei großen Feldstärken gehen die beiden Terme in ein magnetisches Dublett mit dem Abstand $2 H \mu m g$ über. Bei einer „Tetragonalität“ u gleich etwa 3 sind die zur Erzielung einer merklichen Termverschiebung erforderlichen Feldstärken ungefähr:

Für	$m =$	2	4	6	8
	$H =$	2000	100	7	0,5 Kilogauß

c) Auch für Terme mit ungeradem w verursacht das Magnetfeld einen Paschen-Backeffekt, wenn $H \mu$ vergleichbar wird mit den Abständen verschiedener Terme mit gleichem w. Dies wird praktisch kaum vorkommen, ist aber doch vielleicht wegen der Zuordnung von Termen im starken Magnetfeld zu Termen ohne Feld von Interesse. Es seien zwei Terme $E + e$, $E - e$ mit gleichem w gegeben, die Eigenfunktionen seien

$$\psi_1 = a P_l^m e^{i m \varphi} + b P_l^n e^{i n \varphi} \text{ und } \bar{\psi}_1 \quad (\text{zu } E + e),$$

$$\psi_2 = b P_l^m e^{i m \varphi} - a P_l^n e^{i n \varphi} \text{ und } \bar{\psi}_2 \quad (\text{zu } E - e),$$

$$a^2 + b^2 = 1, \; m > n.$$

Im Magnetfeld setzen wir die Eigenfunktion an:

$$\psi = \alpha P_l^m e^{i m \varphi} + \beta P_l^m e^{i n \varphi} = (\alpha a + \beta b) \psi_1 + (\alpha b - \beta a) \psi_2.$$

Der Eigenwert sei $E + \varepsilon$. Aus den ungestörten und der gestörten Schrödingergleichung folgt

$$[(\varepsilon - e) - H\mu m g]\, a\alpha + [(\varepsilon - e) - H\mu n g]\, b\beta = 0,$$
$$[(\varepsilon + e) - H\mu m g]\, b\alpha - [(\varepsilon + e) - H\mu n g]\, a\beta = 0,$$

$$\varepsilon = H\mu g \frac{m+n}{2} \pm \sqrt{e^2 + e(m-n) H\mu g (a^2 - b^2) + (H\mu g)^2 \left(\frac{m-n}{2}\right)^2}, \quad (14)$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 &= e + H\mu g(m a^2 + n b^2) + \frac{(H\mu g)^2}{2e}(m-n)^2 a^2 b^2 + \cdots \\ \varepsilon_2 &= -e + H\mu g(m b^2 + n a^2) - \frac{(H\mu g)^2}{2e}(m-n)^2 a^2 b^2 + \cdots \end{aligned}\right\} \text{für } H\mu m g < e, \quad (14\text{a})$$

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon_1 &= H\mu m g + e(a^2 - b^2) + \frac{4e^2 a^2 b^2}{H\mu g(m-n)} + \cdots \\ \varepsilon_2 &= H\mu n g - e(a^2 - b^2) - \frac{4e^2 a^2 b^2}{H\mu g(m-n)} + \cdots \end{aligned}\right\} \text{für } H\mu m g > e. \quad (14\text{b})$$

Für die konjugierten Eigenfunktionen $\overline{\psi}$ kehren sich in (14) und (14a) die Vorzeichen der in H linearen Glieder um, aus (14b) wird:

$$\left.\begin{aligned} \bar{\varepsilon}_1 &= -H\mu n g - e(a^2 - b^2) + \frac{4e^2 a^2 b^2}{H\mu g(m-n)} + \cdots \\ \bar{\varepsilon}_2 &= -H\mu m g + e(a^2 - b^2) - \frac{4e^2 a^2 b^2}{H\mu g(m-n)} + \cdots \end{aligned}\right\} (H\mu m g > e). \quad (14\text{c})$$

In schwachen Magnetfeldern spaltet also, wie in a) beschrieben, jeder Term in ein Dublett auf, das symmetrisch zum Eigenwert bei verschwindendem Feld liegt, wobei der Abstand der beiden Komponenten sich aus dem effektiven mechanischen Moment um die optische Achse

$$M_1 = m a^2 + n b^2$$

bzw.

$$M_2 = m b^2 + n a^2$$

berechnet. Bei größeren Feldern geht die Symmetrie verloren; die Mitten aller Termdubletts, welche zum gleichen w gehören, rücken mehr und mehr auseinander. Bei sehr großen Feldern schließlich entspricht jeder Term einem bestimmten ganzzahligen Impulsmoment m bzw. n um die Achse des Magnetfeldes, wobei aber die beiden Terme, die aus demselben Term bei verschwindendem Feld entstehen (z. B. ε_1 und $\bar{\varepsilon}_1$), nicht etwa den Momenten $\pm m$ entsprechen, sondern der höhere Term ohne Feld auch in die höheren Terme mit Feld übergeht (vgl. Fig. 1).

§ 5. Auswahlregeln. Die „Amplitude" des Lichts, das bei einem Übergang von einem Zustand mit der Eigenfunktion ψ nach ψ' absorbiert wird, ist gegeben durch

$$A = \int \overline{\psi}' \cdot z \cdot \psi \, d\tau \quad (15)$$

für den außerordentlichen Strahl und

$$A = \int \bar{\psi}' (x + iy)\, \psi\, d\tau \tag{15a}$$

für den ordentlichen Strahl, der in dem gleichen Sinne zirkular polarisiert ist wie der Strom, der das Magnetfeld H_z erzeugt. Ist die magnetische Energie $H\mu$ klein gegen den Abstand verschiedener Terme ohne Magnetfeld, was bei kleiner Tetragonalität stets der Fall ist, so kann für ψ die Eigenfunktion ohne Magnetfeld eingesetzt werden. Da den Zuständen ohne Feld aber kein bestimmter Wert m zuzuordnen ist, gilt auch keine

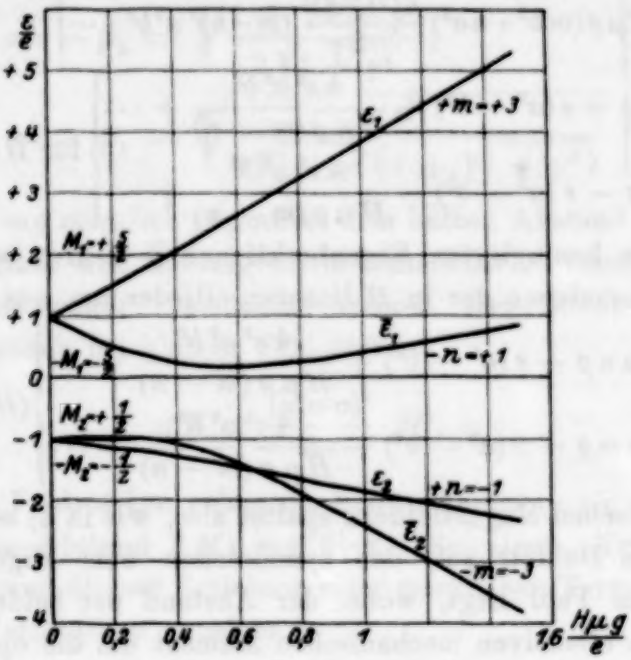


Fig. 1.
Magnetische Aufspaltung zweier Kristallterme mit gleicher „Auswahlkonstante" $w = 1$ in Abhängigkeit vom Magnetfeld.
$m = 3$, $n = -1$, $\delta = 3/4$, $a^2 = 7/8$, $b^2 = 1/8$. $2e =$ Abstand der Terme ohne Magnetfeld.

Auswahlregel für m, sondern nur für die Auswahlkonstante w, und zwar, wie man leicht aus (2) bzw. (6a), (6b) abliest:

$w' - w = 0$ für den außerordentlichen Strahl, wobei für $w = 0, 2$ nur cos-Terme in cos-Terme, sin- in sin-Terme übergehen.

$w' - w = +1$ für den ordentlichen Strahl, der im Sinne des erzeugenden Feldes zirkular polarisiert ist,

$w' - w = -1$ für den im entgegengesetzten Sinne polarisierten Strahl; außerdem natürlich die Regeln für j und l, da wir wohl ein „schwaches" Kristallfeld im Sinne von „A" haben dürften, welches die Kopplung zwischen l und s wahrscheinlich nicht aufhebt*.

* Bei großer Tetragonalität erhält man natürlich asymptotisch die Auswahlregel für m.

[Diese Auswahlregeln lassen sich auch ohne Bezugnahme auf die spezielle Form der Eigenfunktionen rein gruppentheoretisch ableiten. Wenn nämlich bei irgendeiner Symmetrieoperation des Kristalls der Integrand in (15) sein Vorzeichen wechselt, so ist die betreffende Übergangswahrscheinlichkeit Null. So ergeben sich die Auswahlregeln

$$\Gamma_1 \rightleftarrows \Gamma_2, \quad \Gamma_3 \rightleftarrows \Gamma_4, \quad \Gamma_5 \rightleftarrows \Gamma_5, \quad \Gamma_6 \rightleftarrows \Gamma_6, \quad \Gamma_7 \rightleftarrows \Gamma_7$$

für den außerordentlichen Strahl bzw.

$$\Gamma_{1,2,3,4} \rightleftarrows \Gamma_5, \quad \Gamma_6 \rightleftarrows \Gamma_7$$

für den ordentlichen Strahl, die mit den obigen identisch sind. Die Zirkularpolarisation läßt sich allerdings auf diese Weise nicht so einfach ableiten, weil für einen Drehsinn beim elektrischen Felde von tetragonaler Symmetrie kein Platz bleibt.]

§ 6. Die Aufspaltung der Spektrallinie, die beim Übergang vom ungestrichenen zum gestrichenen Zustand absorbiert wird, ist, solange die magnetische Energie klein ist gegen die Abstände verschiedener Linien:

$$\Delta\nu = \frac{H\mu}{h}(M'g' - Mg). \tag{16}$$

Das effektive mechanische Moment (Impulsmoment) M befolgt aber keinerlei Auswahlregel*, sondern nur die Auswahlkonstante w. Daraus folgt:

1. Die Aufspaltung der Linien im Magnetfeld ist sehr beträchtlich (vgl. B, II, 2). Denn M kann sich bei einem Quantensprung mit der Auswahlregel $w' - w = 0, \pm 1$ nicht nur, wie im zylindersymmetrischen Falle m, um 0 bzw. ± 1 ändern, sondern um sehr große Beträge. Die Größe der Aufspaltungen läßt sich also auf große Sprünge des mechanischen Moments M zurückführen, so daß man nicht seine Zuflucht zur Annahme großer Sprünge in g zu nehmen braucht. Für g können die Landéschen Faktoren gewählt werden. Der Maximalwert von M ist von der Größenordnung j; da M' und M weitgehend voneinander unabhängig sind, werden die maximalen Linienaufspaltungen gleichfalls von dieser Größe (vgl. B).

2. Da zu jedem w Terme mit den verschiedensten mechanischen Momenten M gehören, kann ein Übergang zu größerem w ($w' = w + 1$) ebensogut mit einer Vergrößerung wie mit einer Verkleinerung des mechanischen — und damit im allgemeinen auch des magnetischen — Moments verbunden sein: $M'g' \lesssim Mg$. Die Komponente des magnetischen Dubletts, die im Sinne des felderregenden Stromes polarisiert ist, wird demnach ebensooft nach wachsenden wie nach abnehmenden Frequenzen ver-

* Außer bei sehr großer Tetragonalität, was aber hier nicht interessiert.

schoben sein. (Vgl. B, II, 1.) Auch zur Ableitung dieser Regel benötigen wir keine besonderen Annahmen über g.

3. Den Dublettcharakter der aufgespaltenen Linien konnte bereits Becquerel erklären.

Ferner folgt daraus, daß die Abstände der Terme ohne Magnetfeld nicht allzu groß sind*:

4. Bei wachsender magnetischer Feldstärke treten Asymmetrien der Lage und gleichzeitig der Intensität auf, die mit H^2 anwachsen.

Im besonderen betrachten wir folgende Übergänge:

a) Außerordentlicher Strahl, $w' = w = 0$ oder 2 (ungerade Termmultiplizität). Es ist $M' = M = 0$, folglich findet keine Aufspaltung der Linie im Magnetfeld statt. Bei größeren Feldern ergibt sich (vgl. 4 b) eine Linienverschiebung proportional H^2.

b) Außerordentlicher Strahl, $w' = w$ ungerade oder halbzahlig: Aufspaltung proportional $M'g' - Mg$ von derselben Größenordnung wie beim ordentlichen Strahl und bis zu sehr großen Beträgen ansteigend. Bei großem H Asymmetrie in Lage und Intensität.

c) Ordentlicher Strahl, ungerade Termmultiplizität. Es sei $w = +1$. Dann entspricht dem Übergang nach $w' = +2$ die Zirkularpolarisation im Sinne des erregenden Feldes. Die entsprechende Linie ist im Magnetfeld um

$$\Delta\nu = -\frac{H\mu Mg}{h}$$

verschoben, d. h. nach rot, wenn $M > 0$ (anomale Polarisation). Dem Übergang nach $w' = 0$ entspricht dann Polarisation im entgegengesetzten Sinne bei genau derselben Linienverschiebung (normale Polarisation). Für die Aufspaltung kommt jeweils das gesamte magnetische Moment des Terms mit ungeradem w in Frage, nicht bloß, wie beim Zeemaneffekt an Gasen, die Differenz der magnetischen Momente zweier Terme mit nahe gleichem mechanischen Moment.

d) Ordentlicher Strahl, gerade Termmultiplizität. $w' = w \pm 1$ halbzahlig. Normale und anormale Polarisation gleich häufig, Größe der Termaufspaltung beträchtlich.

§ 7. Die Übergangswahrscheinlichkeiten, die sich allgemein leicht angeben lassen, sind bei schwachen Magnetfeldern für die beiden Linien eines magnetischen Dubletts gleich. Bei starken Feldern gibt es Dis-

* Ebenso wie bei Bohr für ein H-Atom im elektrischen plus magnetischen Felde. N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren (übers. v. P. Hertz), S. 137, zitiert in A, S. 210.

symmetrien in dem Maße, in dem die Eigenfunktionen von denjenigen ohne Feld abweichen und die Dissymmetrien der Lage auftreten. Interessant ist dabei nur folgender Fall, der vielleicht die Entstehung der „Quadrupletts“ (B, S. 208) erklärt: Es sei für die beiden korrespondierenden Terme ε' und ε'' mit geradem w die wirksame Tetragonalität groß. Dann sind die Eigenfunktionen einfach $P_l^m \cos m\varphi$ und $P_l^m \sin m\varphi$ und die Terme liegen dicht beieinander, so daß die Übergänge $\varepsilon' \to \varepsilon$ und $\varepsilon'' \to \varepsilon$ nicht getrennt werden können. Im Magnetfeld entsteht ein partieller Paschen-Backeffekt, so zwar, daß der Abstand zwischen ε' und ε'' — und damit auch der Abstand der von beiden ausgehenden Linien — vergrößert wird, ohne daß die Linien bereits in das richtige magnetische Dublett übergehen. Demgemäß sind die Eigenfunktionen im Magnetfeld anzusetzen:

$$P_l^m (a e^{i m \varphi} + b e^{-i m \varphi}),\ a^2 + b^2 = 1,\ a > b \text{ für } \varepsilon',$$
$$P_l^m (-b e^{i m \varphi} + a e^{-i m \varphi}) \text{ für } \varepsilon''.$$

Die Eigenfunktionen zu dem mit ε', ε'' kombinierenden Term ε seien (ohne Magnetfeld) z. B.

$$\psi = P_{l+1}^{m+1} e^{i(m+1)\varphi} \text{ und } \bar{\psi}.$$

oder allgemeiner*

$$\psi = \sum_n c_n \cdot P_{l+1}^n e^{in\varphi}, \qquad n \equiv m + 1 \pmod 4.$$

Das effektive mechanische Moment ist

$$M = \sum n c_n^2 \text{ (bzw. } m + 1 \text{ im einfachsten Falle).}$$

Dann gehört im Magnetfeld zur Eigenfunktion ψ der Eigenwert $\varepsilon + \mu H M g$, zu $\bar{\psi}$ der Eigenwert $\varepsilon - \mu H M g$. Die Übergangswahrscheinlichkeiten sind:

$a^2 \cdot B$ für die Übergänge $\varepsilon' \to \varepsilon + \mu H M g$ und $\varepsilon'' \to \varepsilon - \mu H M g$,
$b^2 \cdot B$ „ „ „ $\varepsilon' \to \varepsilon - \mu H M g$ „ $\varepsilon'' \to \varepsilon + \mu H M g$,

wo B eine für beide Übergänge gleiche Konstante ist. Man bekommt also zwei starke und zwei schwache Linien, die je nach dem Vorzeichen von M verschiedene Lage zueinander haben können (vgl. Fig. 2 und 3). Wenn diese Erklärung der Quadrupletts richtig sein soll, so müßte die schwächere Komponente mit wachsendem Magnetfeld verschwinden, weil dann die Terme ε' und ε'' in das einfache magnetische Termdublett übergehen ($a = 1$, $b = 0$).

* Das würde bedeuten, daß die Tetragonalität gleichzeitig für ε', ε'' groß und für ε klein ist. Dieser Fall muß zugelassen werden, weil der „Bahnradius des Leuchtelektrons“ (bzw. die ihm entsprechende Größe bei Atomen mit mehreren Elektronen) für verschiedene n, l, j verschieden sein kann. Dies ist aber für die Erklärung der „Quadrupletts“ ohne Belang.

Die Intensität der Absorptionslinien hängt außer von der Übergangswahrscheinlichkeit noch von der Anzahl der Atome ab, die sich im Ausgangszustand befinden.

1. Ohne Magnetfeld gibt es infolge der Termaufspaltung im elektrischen Felde des Kristalls mehrere tiefe Terme, die nahe benachbart liegen und die alle dem Grundterm des freien Ions entsprechen. Die Termdifferenzen sind von der Größenordnung 100 bis einige 100 cm^{-1}, so daß bei normaler Temperatur im allgemeinen alle in Frage kommenden Kristallterme angeregt sind und damit auch alle Linien in Absorption erscheinen, die Übergängen von diesen Termen aus entsprechen. Bei tiefen Temperaturen werden sich dagegen alle Atome im tiefsten Zustand befinden; es bleiben nur die Absorptionslinien übrig, die von diesem Grundzustand ausgehen, während alle anderen verschwinden; andererseits ist die Zahl der Atome im Grundzustand ebenso

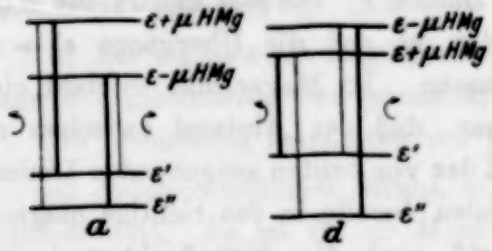


Fig. 2.
Termschema zur Entstehung der Quadrupletts.
a) $M>m>0$, d) $M<0$, $|M|<m$.

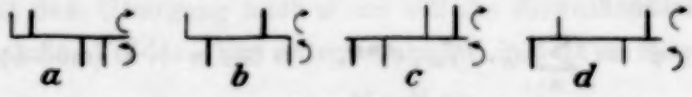


Fig. 3. Quadruplettaufspaltung einer Linie im Magnetfeld.
a) $M>m>0$, b) $m>M>0$, c) $0>-m>M$, d) $0>M>-m$.

groß wie bei hoher Temperatur die Anzahl der Atome in allen benachbarten Zuständen, so daß die Intensität der bei tiefen Temperaturen verschwindenden Linien sozusagen in die übrigbleibenden hineinwandert. (Vgl. B, S. 207, Anmerkung.)

2. Bei Einschalten eines Magnetfeldes erhält man bei tiefen Temperaturen die bekannte Intensitätsdissymmetrie des magnetischen Dubletts infolge der paramagnetischen Einstellung des Atoms im Grundzustand (B, IV). Dazu ist es notwendig, daß der Grundzustand überhaupt eine solche Einstellung zuläßt, d. h. ein zweifacher Term mit ungeradem oder halbzahligem m bzw. w ist. Dann überwiegt die Intensität derjenigen Übergänge, die vom tieferen magnetischen Niveau des Grundzustandes ausgehen. Da aber von vornherein nicht zu übersehen ist, ob dieses mit dem tieferen oder höheren Niveau eines angeregten Zustandes kombiniert (weil für M keine Auswahlregel gilt), wird die intensivere Komponente einer Linie viel häufiger nach Violett verschoben sein als nach Rot, besonders wenn das magnetische Moment des Grundzustandes (also auch

die Intensitätsdissymmetrie) groß ist. (Ist der Endzustand der Absorption durch eine gerade Auswahlkonstante w' charakterisiert, so ist $M' = 0$ und die intensivere Komponente sogar stets nach Violett verschoben.) Dies entspricht der Regel in B, IV, von der man auch, wenn auch selten, Ausnahmen erwarten sollte.

§ 8. Wir wollen noch kurz auf den Einfluß eines Magnetfeldes (H_x, H_y, H_z) eingehen, das nicht parallel der optischen Achse Z ist. Das Störungsglied in der Schrödingergleichung lautet

$$F = i\mu g(H_z M_{xy} + H_y M_{zx} + H_x M_{yz})\,\psi,$$

wo

$$M_{xy}\psi = x\frac{\partial\psi}{\partial y} - y\frac{\partial\psi}{\partial x} = \frac{\partial\psi}{\partial\varphi}$$

und, wenn ψ einfach gegeben ist durch die normierte Kugelfunktion,

$$\psi_m = \psi(r)\,P_l^m\,e^{im\varphi}\cdot\sqrt{\frac{l-m!}{l+m!}}\cdot\frac{1}{2l+1} \tag{17}$$

unter Benutzung von Gleichung (41a) in Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 297, gilt:

$$\left.\begin{aligned} M_{yz}\psi &= -\frac{i}{2}\left(\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,\psi_{m+1}\right.\\ &\quad\left.+\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\psi_{m-1}\right),\\ M_{zx}\psi &= -\frac{1}{2}\left(\sqrt{(l+m+1)(l-m)}\,\psi_{m+1}\right.\\ &\quad\left.-\sqrt{(l+m)(l-m+1)}\,\psi_{m-1}\right). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Man sieht: Solange zum gleichen Eigenwert nicht zwei Eigenfunktionen gehören, deren m-Werte sich um 1 unterscheiden, gibt nur die zur optischen Achse parallele Komponente H_z Anlaß zu einem linearen Zeemaneffekt*. Das ist aber, außer in speziellen Fällen (siehe unten), bei den Termen in einem tetragonalen Kristall stets der Fall, weil die zu einem bestimmten Term gehörigen Eigenfunktionen nur Kugelfunktionen enthalten, deren m-Werte sich um Vielfache von 4 unterscheiden. Die zur optischen Achse senkrechten Komponenten H_x und H_y liefern also in der Regel lediglich einen Beitrag zur Dissymmetrie der Lage der aufgespaltenen Terme relativ zur Lage bei verschwindendem Magnetfeld; dieser Beitrag ist proportional $H_x^2 + H_y^2$ und hängt von dem Abstand zwischen dem betrachteten Term und dem nächstbenachbarten ab, zu dem eine

* Nur für H_z ist die Störungsenergie $\int F\bar{\psi}\,d\tau \neq 0$.

Eigenfunktion $\psi(r) P_l^{m\pm1} e^{i(m\pm1)\varphi}$ gehört. Nur wenn zufällig ein solcher Term sehr nahe dem betrachteten liegt, verursachen auch die Komponenten H_x und H_y einen linearen Zeemaneffekt. Dies tritt ein:

a) Regelmäßig bei kubischer Symmetrie. Hier ist die Richtung des Magnetfeldes $H = \sqrt{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2}$ ganz gleichgültig, die Kristalle verhalten sich dem Magnetfeld gegenüber isotrop. Die einfachen und zweifachen Terme mit den Darstellungen Γ_1, Γ_2, Γ_3 spalten im Magnetfeld beliebiger Richtung überhaupt nicht auf, weil sie aus den einfachen Termen bei tetragonaler Symmetrie durch Gleichmachen der drei Kristallachsen entstehen (A, S. 177). Die dreifachen Terme (Darstellung Γ_4, Γ_5) des kubischen Kristalls entstehen aus einem einfachen und einem zweifachen tetragonalen Term und spalten demnach in ein Triplett, bestehend aus einer unverschobenen und zwei um $\pm H\mu Mg$ verschobenen Komponenten. Das effektive mechanische Moment M ist für die Terme (vgl. A, § 12):

S	P	D_γ	D_ε	F_β	F_δ	F_ε	G_α	G_γ	G_δ	G_ε
0	1	0	1	0	$^3/_2$	$^1/_2$	0	0	$^1/_2$	$^5/_2$

b) Bisweilen zufällig bei bestimmten Werten der Tetragonalität. Z. B. fallen für $u = -\frac{10}{3}$ die Terme $l = 2$, $m = 0$ und $m = 1$ zusammen. Das für die Aufspaltung maßgebende effektive mechanische Moment um die Achse des Magnetfeldes verschwindet dann nicht für ein zur optischen Achse senkrechtes Feld, ist aber im allgemeinen verschieden von dem Moment um die Z-Achse. Sei für den erwähnten Fall die Eigenfunktion im Magnetfeld

$$\psi = \psi(r)\left(\alpha P_2^0 + \beta\sqrt{2}\, P_2^1 \cos\varphi + \gamma\sqrt{2}\, P_2^1 \sin\varphi\right),$$

dann ist mit Hilfe von (18)

$$M_{xy}\psi = -\beta\sqrt{2}\, P_2^1 \sin\varphi + \gamma\sqrt{2}\, P_2^1 \cos\varphi,$$

$$M_{yz}\psi = -\frac{1}{2}\left(-\alpha\,.\,2\,.\sqrt{3\,.\,2}\, P_2^1 \sin\varphi + \gamma\sqrt{2\,.\,3\,.\,2}\, P_2^0 + P_2^2 \ldots\right),$$

$$M_{zx}\psi = -\frac{1}{2}\left(\alpha\,.\,2\sqrt{3\,.\,2}\, P_2^1 \cos\varphi - \beta\sqrt{2\,.\,3\,.\,2}\, P_2^0 + P_2^2 \ldots\right).$$

ε ergibt sich aus dem Säkularproblem

$$\begin{vmatrix} \varepsilon & \sqrt{3}\, i H_y \mu g & -i\sqrt{3}\, H_x \mu g \\ -i\sqrt{3}\, H_y \mu g & \varepsilon & i\mu H_z g \\ i\sqrt{3}\, H_x \mu g & -i\mu H_z g & \varepsilon \end{vmatrix} = 0,$$

$$\varepsilon = 0,\ \pm\mu g\sqrt{H_z^2 + 3\,(H_x^2 + H_y^2)}.$$

Das mechanische Moment um die Z-Achse ist also 1, um die X- und Y-Achse $\sqrt{3}$.

In der Mehrzahl der Fälle wird aber das zur optischen Achse senkrechte Feld nur die Dissymmetrie, nicht aber den Abstand des magnetischen Dubletts beeinflussen.

§ 9. Es bleibt unbefriedigend, daß noch keine rationelle wellenmechanische Theorie der g-Faktoren existiert. Man darf aber wohl erwarten, daß die hier benutzte Einführung des Faktors g in die magnetische Energie so lange Gültigkeit besitzt, als j sich im Kristall definieren läßt, d. h. solange das Kristallfeld „schwach“ gegen die Multiplettaufspaltung ist (vgl. A), was wohl im allgemeinen zutreffen dürfte. (Bei stärkerem Kristallfeld würden die Überlegungen im wesentlichen auch noch bestehen bleiben, bis darauf, daß die Einstellungen von l und s zu Kristall- und Magnetfeld getrennt zu behandeln wären.) Unsere Erkenntnisse sind unabhängig davon, daß wir zur Bequemlichkeit Eigenfunktionen eingeführt haben, die eigentlich nur für Atome mit einem Leuchtelektron gelten: der wesentliche Punkt ist nämlich, daß eine Auswahlregel nur die gruppentheoretischen Darstellungen derjenigen Terme festlegt, die mit einem gegebenen kombinieren können, während das Impulsmoment um die optische Achse sich beim Quantensprung beliebig stark ändern kann, weil es noch nicht bestimmt ist, wenn die gruppentheoretische Darstellung des Terms, sondern erst, wenn der Term selbst gegeben ist. Durch diese Trennung von Auswahlregel und Sprung des mechanischen Moments, welche sich bei nicht zu starker Auszeichnung der optischen Achse vor den dazu senkrechten Achsen notwendig ergibt, glauben wir die Schwierigkeiten der Becquerelschen Arbeit im wesentlichen beseitigt zu haben.

Ich möchte an dieser Stelle der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft meinen Dank dafür aussprechen, daß sie mir durch ein Stipendium die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte.

München, Institut für theoretische Physik, 2. Dezember 1929.

Zur Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken.

Von **H. Margenau***, zurzeit in München.

(Eingegangen am 16. Dezember 1929.)

Eine früher gegebene Formel wird verbessert. Dadurch wird die zahlenmäßige Übereinstimmung mit der Erfahrung zerstört. Die Gründe hierfür werden diskutiert im Zusammenhang mit dem Begriff der freien Weglänge.

In einer früheren Notiz** wurde analog der Methode von K. T. Compton eine Formel für die Änderung der Leitfähigkeit bei hohen Feldstärken ausgerechnet und dabei unter Annahme der Konstanz der mittleren freien Weglänge ein Wert für diese Größe ermittelt, der mit dem aus der Leitfähigkeit selbst sich ergebenden in Einklang stand. Es wurde dabei ein von J. M. Benade und K. T. Compton*** auf klassischer Grundlage abgeleiteter Ausdruck f für den durchschnittlichen Energieverlust eines Elektrons beim Zusammenstoß mit einem Ion gebraucht, der sich nicht mit dem Paulischen Prinzip vereinbaren läßt. Dort wurde nämlich angenommen, daß f proportional der Differenz der kinetischen Energien des Gitterions und des Elektrons sei.

Man kann nun auf Grund der Theorie von Bloch**** eine Energiebilanz für den Stoß zwischen Elektronen und Ionen im Sinne des Pauliverbotes aufstellen und damit die frühere Rechnung kontrollieren. Das Resultat ist aber größenordnungsmäßig das gleiche wie das der folgenden sehr einfachen Überlegung, die daher an Stelle der komplizierteren Rechnung angegeben werden soll.

Der Betrachtung soll die Annahme zugrunde liegen, daß das elektrische Feld die Fermische Verteilung der Elektronen nur soweit stört, als es bei der gewöhnlichen Ableitung der Leitfähigkeitsformel beachtet wird. Die Abweichung vom Ohmschen Gesetz soll durch eine Erhöhung der mittleren Geschwindigkeit der Elektronen hervorgerufen werden. Es gilt also bei Abwesenheit eines äußeren Feldes $\frac{1}{2} m c^2 = \varepsilon_0$, wobei c die mittlere quadratische Geschwindigkeit und ε_0 in erster Näherung die Nullpunktsenergie der Elektronen ist. Durch das Feld E erhält jedes Elektron eine durchschnittliche Zusatzenergie $\frac{1}{2} e E s$, wenn unter s die

---

* Sterling Fellow of Yale University.

** ZS. f. Phys. **56**, 259, 1929.

*** J. M. Benade und K. T. Compton, Phys. Rev. **11**, 184, 1918.

**** F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1929.

Komponente der mittleren freien Weglänge in der Feldrichtung verstanden wird. Da aber, wie gezeigt wurde*

$$s = \frac{0{,}8\, e l^2 E}{m c^2},$$

so ist

$$\tfrac{1}{2} m c^2 = \varepsilon_0 + \frac{0{,}4\, e^2 l^2 E^2}{m c^2}.$$

Daraus ergibt sich bei Vernachlässigung höherer Potenzen von E als der zweiten

$$c = c_0(1+\alpha); \quad c_0 = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{m}}, \quad \alpha = \frac{0{,}1\, e^2 l^2 E^2}{\varepsilon_0^2}.$$

Setzt man diesen Wert für c in die Formel für die Leitfähigkeit ein, so erhält man

$$\sigma = \frac{0{,}77\, e^2 l n}{m c_0}(1-\alpha) = \sigma_0(1-\alpha), \tag{1}$$

so daß

$$\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \alpha.$$

Man könnte nun, wie es vorher geschah, die mittlere freie Weglänge l in erster Näherung als konstant ansehen. Dann folgt

$$l = \frac{\sqrt{10}\,\varepsilon_0}{e E}\left(\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}\right)^{1/2},$$

was bei Einsetzen der Bridgmanschen experimentellen Werte für E und $\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0}$ zu $l = 7 \cdot 10^{-2}$ cm führt. Der Widerspruch dieses Wertes mit dem aus der Leitfähigkeit selbst sich ergebenden ($l \cong 3 \times 10^{-6}$ cm) ist evident. Wenn aber l als proportional mit der zweiten oder einer höheren Potenz von c angesetzt wird, wie dies nach den Rechnungen von Houston und Bloch näherungsweise erforderlich erscheint, so liefert Gleichung (1) sogar ein falsches Vorzeichen für die Abweichung.

Fragt man ferner, ohne eine Verknüpfung von l mit c zu berücksichtigen, welche Änderung der freien Weglänge der experimentell gefundenen Verminderung der Leitfähigkeit entsprechen würde, so findet man mit $l = 3 \times 10^{-6}$ cm $\frac{\Delta l}{l} = -0{,}01$. Aus (1) ergibt sich dann nämlich $\frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma_0} = \alpha - \frac{\Delta l}{l}$, und α wäre gegen $\frac{\Delta l}{l}$ zu vernachlässigen.

* ZS. f. Phys. **56**, 259, 1929.

Angesichts der Deutung, die man auf Grund der Wellenmechanik dem Begriff der freien Weglänge geben muß, sind diese Unstimmigkeiten der numerischen Werte nicht überraschend. Bei der bisherigen Behandlung der Leitfähigkeit wurde l entweder von vornherein als kugelsymmetrisch in den Geschwindigkeitskomponenten der Elektronen angesetzt, oder es ergab sich als Funktion von c auf Grund der Rechnung. Letzteres ist aber nicht notwendig in der Natur der Sache begründet, sondern erscheint als Folge des Lorentzschen Ansatzes. Es ist wahrscheinlich, daß man diesen erweitern muß, um die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz rechnerisch zu erfassen.

Ich bin Herrn Prof. Sommerfeld und Herrn Dr. Bethe für Besprechungen zu großem Dank verpflichtet.

Über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse und die dadurch hervorgerufenen Hystereseerscheinungen.

Von **N. v. Raschevsky** in Pittsburgh, Pa.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 23. November 1929.)

Die in einer früheren Notiz vorgeschlagene Differentialgleichung, welche die Veränderung eines sich nicht im Gleichgewicht befindenden thermodynamischen Systems beschreiben soll, wird diskutiert und durch rechnerische Beispiele illustriert. Wegen der endlichen „Einstellungszeit" des Gleichgewichtes folgt jedes System den Veränderungen der äußeren Bedingungen mit einer gewissen Verzögerung. Bei sehr großen „Einstellungszeiten" entstehen dadurch gewisse Nachwirkungs- und Hystereseeffekte: der momentane Zustand des Systems ist nicht durch die momentanen äußeren Bedingungen bestimmt, sondern durch die gesamte „Vorgeschichte". Wendet man diese Betrachtungen auf Systeme mit mehreren Gleichgewichtszuständen an, welche, wie a. a. O. gezeigt worden ist, auch bei verschwindender „Einstellungszeit" Hystereseerscheinungen aufweisen, so findet man folgendes: damit das System aus einem Gleichgewichtszustand in einen nächsten übergeht, muß die äußere Einwirkung eine gewisse minimale Grenze übersteigen, unter welcher sie auch bei beliebig langer Dauer unwirksam ist. Ist aber diese Schwelle überschritten, so muß doch die äußere Einwirkung noch eine gewisse Zeit andauern, um den gewünschten irreversiblen Effekt hervorzurufen. Diese Zeit ist desto kürzer, je stärker die Einwirkung ist. Werden die äußeren Bedingungen nicht dauernd, sondern stoßartig verändert, so muß die überschwellige Einwirkung mehrere Male wiederholt werden, um das System in einen anderen Gleichgewichtszustand überzuführen.

In einer in dieser Zeitschrift vor kurzem erschienenen Notiz* haben wir den Umstand hervorgehoben, daß die Thermodynamik sich ausschließlich mit Gleichgewichtszuständen beschäftigt, in welchen die betrachteten Systeme zeitunabhängig sind, und daß für den zeitlichen Verlauf der Prozesse, welche in Systemen ablaufen, die von dem Gleichgewicht entfernt sind, jegliche Ansätze fehlen. Als einfachster und natürlichster Ansatz wurde vorgeschlagen, die zeitliche Veränderung eines thermodynamischen Zustandsparameters der Ableitung der das Gleichgewicht bestimmenden Funktion (Entropie, freie Energie) nach diesem Parameter proportional zu setzen. Also etwa im Falle, daß wir die freie Energie wählen:

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -\varkappa_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i}. \tag{1}$$

* ZS. f. Phys. **54**, 736, 1929.

Die freie Energie F hängt außer von den Zustandsgrößen λ_i noch von mehreren Parametern η_k ab, welche die äußeren Bedingungen festlegen. Verändern sich die äußeren Bedingungen irgendwie mit der Zeit t, so sind also die η_k Funktionen von t, und (1) hat die Gestalt

$$\frac{d\lambda_i}{dt} = -\varkappa_i \frac{\partial F}{\partial \lambda_i} = U[\lambda_1, \lambda_2, \dots \lambda_n, \eta_1(t), \eta_2(t), \dots \eta_k(t)]. \quad (2)$$

Die Werte der λ_i in einem bestimmten Augenblick t werden nur dann durch das Gleichungssystem (2) bestimmt, wenn die Gestalten aller η_k gegeben sind. Der augenblickliche Zustand des Systems wird also nicht durch den augenblicklichen Zustand der äußeren Bedingungen allein bestimmt, sondern durch die gesamte Vorgeschichte*. Physikalisch ist dies dadurch bedingt, daß bei Veränderung der äußeren Bedingungen der den veränderten Bedingungen entsprechende neue Gleichgewichtszustand des Systems sich nicht sofort einstellt, sondern nur nach einer endlichen „Einstellungszeit“ **. Nur wenn $\varkappa = \infty$ ist, wird die Einstellungszeit gleich Null, und der Zustand des Systems wird auch unter veränderlichen äußeren Bedingungen durch deren augenblicklichen Zustand bestimmt. In sehr vielen Fällen ist $\varkappa$ sehr groß, so daß praktisch dieser Fall vorliegt. Nachwirkungserscheinungen sind verhältnismäßig selten. Allerdings sind auch zahlreiche Fälle solcher Nachwirkungserscheinungen bekannt, und besonders bei Lebensvorgängen dürften diese eine sehr große Rolle spielen.

Um ein Beispiel zu geben, betrachten wir den von uns schon behandelten Fall*** zweier gelöster Stoffe (verdünnte Lösung) A und B, zwischen welchen eine umkehrbare Reaktion

$$A \rightleftarrows B \quad (3)$$

stattfindet. Bei gegebener Gesamtmenge n der gelösten Substanz ist die Zusammensetzung des Systems nur durch eine Größe bestimmt, etwa durch die Menge von A, welche wir durch n_1 bezeichnen***. $\frac{\partial F}{\partial n_1}$ hat dann die Gestalt***

$$\frac{\partial F}{\partial n_1} = RT \lg n_1 - \frac{\nu_1}{\nu_2} RT \lg\left(\frac{n}{\nu_2} - \frac{\nu_1}{\nu_2} n_1\right) + K \quad (4)$$

(T = absolute Temperatur, R = Gaskonstante), wo ν_1 und ν_2 ganze Zahlen sind, welche den stöchiometrischen Charakter von (3) festlegen,

---

* Vgl. N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. **58**, 523, 1929.
** Derselbe, ebenda **53**, 102, 1929.
*** Ebenda **59**, 562, 1929.

und K eine von n_1 unabhängige Konstante, welche, wenn man die gelösten Stoffe annähernd als ideale Gase behandelt, die Gestalt hat:

$$K = K_1 T + K_2 T \lg T + K_3 * \tag{5}$$

und welche von der Größenordnung der Reaktionsenergie von (3) ist.

Für $n = 3$ Mol, $\nu_1 = 2$, $\nu_2 = 1$, $K_1 = 1{,}25 \cdot 10^6$, $K_2 = 3 \cdot 10^7$, $K_3 = -5{,}2 \cdot 10^{10}$ Erg/Mol, $T = 300^0$ ist der dem Gleichgewicht entsprechende Wert von n_1 gleich 1 Mol. Ist die Zusammensetzung des Systems von derjenigen, welche dem Gleichgewicht entspricht, verschieden, so wird seine Veränderung durch (1) beschrieben, in welche jetzt für λ_i n_i und für $\dfrac{\partial F}{\partial \lambda_i}$ die Ausdrücke (4) und (5) einzusetzen sind. Die Gleichung läßt sich leicht graphisch integrieren. Wir setzen $\varkappa = 5 \cdot 10^{-12}$ und

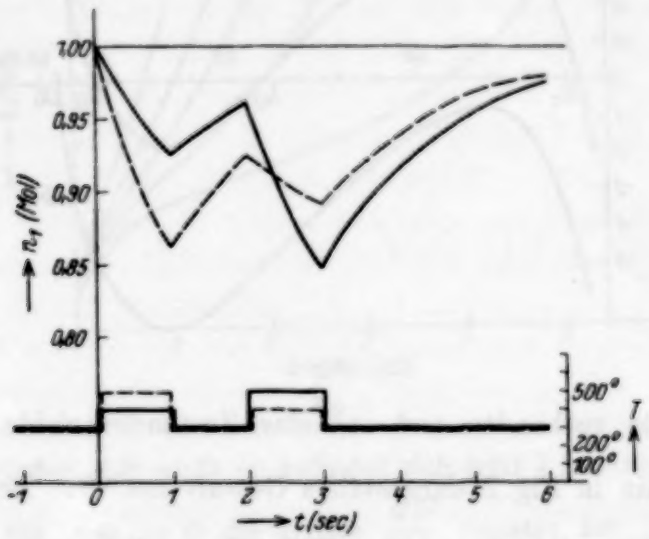


Fig. 1.

betrachten als veränderlichen äußeren Parameter die Temperatur T. Bis zur Zeit $t = 0$ sei $T = 300^0$. Im Moment $t = 0$ soll T für eine Sekunde auf 400^0 steigen, dann für eine Sekunde wieder auf 300^0 sinken, dann wieder für eine Sekunde auf 500^0 steigen und endlich wieder auf 300^0 sinken, wie in Fig. 1 unten durch die ausgezogene Linie dargestellt ist.

Die dieser Veränderung entsprechende Veränderung von n_1 ist durch die ausgezogene Kurve in Fig. 1 oben gezeigt. Vertauscht man die Reihenfolge der Temperaturerhöhungen, hält also während der ersten Sekunde T auf 500^0 und während der dritten Sekunde auf 400^0 (Fig. 1 unten, gestrichelt), so ist der Verlauf von n_1 jetzt durch die gestrichelte Kurve

* M. Planck, Thermodynamik, 5. Auflage, § 237.

von Fig. 1 oben gegeben. Die Abhängigkeit von der Vorgeschichte ist deutlich zu erkennen. Da aber für konstant gehaltene $T = 300^0$ n_1 immer asymptotisch sich dem Werte 1 Mol nähert, so verschwindet die „Nachwirkung" nach genügend großer Zeit*. Bei den von uns früher untersuchten Systemen, bei welchen die Hysterese auf einer irreversiblen Überführung des Systems in einen anderen Gleichgewichtszustand beruht, ist dies nicht der Fall**.

Wir betrachten nun die Wirkung der endlichen „Einstellungszeit" auf solch ein System mit mehreren Gleichgewichten. Es seien zwei stabile

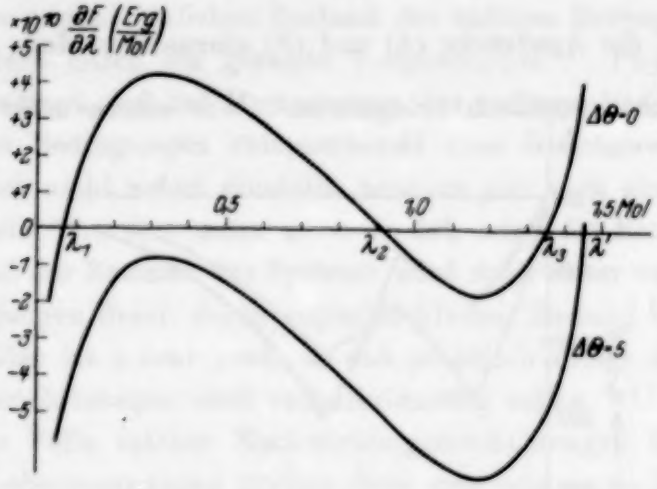


Fig. 2.

Gleichgewichte vorhanden und nur eine Zustandsvariable λ, so daß die $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$-Kurve die in Fig. 2 dargestellte Gestalt hat***. Bei Veränderung $\Delta\Theta$ eines äußeren Parameters Θ soll die Kurve sich proportional zu $\Delta\Theta$ nach unten verschieben, wie man aus Fig. 2 ersieht. Für $\Delta\Theta = 0$ gibt es dann drei Gleichgewichtslagen:

$\lambda_1 = 0{,}065$ Mol (stabil),
$\lambda_2 = 0{,}92$ „ (labil),
$\lambda_3 = 1{,}35$ „ (stabil).

Für $\Delta\Theta = 5$ gibt es nur eine Gleichgewichtslage, nämlich $\lambda' = 1{,}45$. Befindet sich das System ursprünglich im Zustand λ_1, so sieht man leicht ein, daß $\Delta\Theta$ mindestens den Wert 4,3 erreichen muß, damit die Wurzeln λ_1 und λ_2 zusammenfallen und ein Übergang des Systems aus λ_1 in λ_3

* Vgl. J. Weichherz, Kolloid-ZS. **49**, 158, 1929.
** ZS. f. Phys. **53**, 102, 1929.
*** N. v. Raschevsky, ebenda **58**, 523, 1929; **59**, 562, 1929.

möglich* wird. Aber auch dann braucht dies eine gewisse endliche Zeit. Dauert nun eine Einwirkung $\Delta\Theta_0$ eine kürzere Zeit als diejenige, welche nötig ist, damit λ von λ_1 bis λ_2 anwächst, so kehrt das System wieder in den Zustand λ_1 zurück, wenn wieder $\Delta\Theta = 0$ wird. Denn für $\Delta\Theta = 0$ ist im Intervall λ_1 bis λ_2 die Größe $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$ positiv, und λ wird daher abnehmen, bis es wieder den Wert λ_1 erreicht. Es muß also die Einwirkung $\Delta\Theta_0$ so lange andauern, bis λ den Wert λ_2 überschreitet. Wird nach

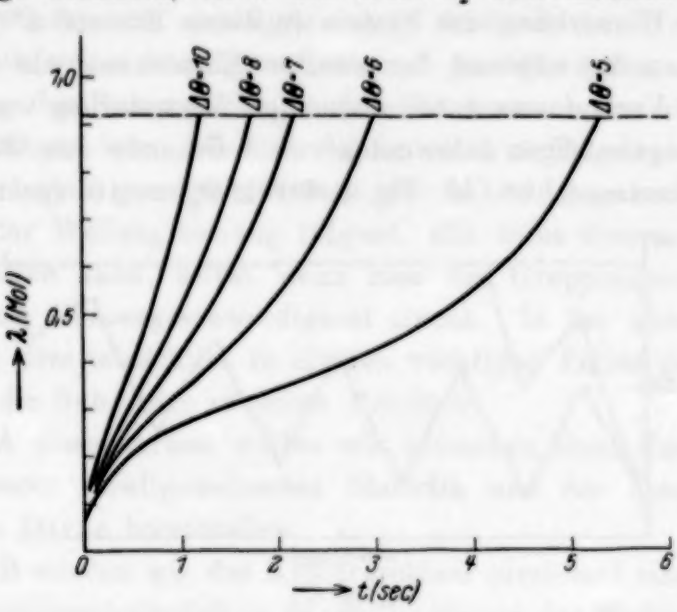


Fig. 3.

dieser Zeit wieder $\Delta\Theta = 0$, so befindet sich jetzt λ im Intervall λ_2 bis λ_3, in welchem für $\Delta\Theta = 0$ die Größe $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$ negativ ist. Es wird daher λ auch nach Aufhebung der Einwirkung bis an λ_3 anwachsen.

Nun ist aber die Zeit, welche bei gegebenem $\Delta\Theta$ nötig ist, damit λ von λ_1 bis λ_2 anwächst, selbst von $\Delta\Theta$ abhängig. Je größer $\Delta\Theta$, desto größer ist der Absolutbetrag von $\frac{\partial F}{\partial \lambda}$, wie man aus Fig. 2 ersieht. Desto schneller geht auch das Anwachsen von λ vor sich. Mittels der Kurve von Fig 2 läßt sich Gleichung (1) leicht graphisch integrieren, und die Zeiten t_0, welche für das Erreichen von λ_2 nötig sind, lassen sich ermitteln. Das Ergebnis ist in Fig. 3 dargestellt. Wir haben für $\varkappa = 10^{-11}$:

$\Delta\Theta$ . .	5	6	7	8	10
t_0 . . .	5,3	3	2,17	1,75	1,2 Sek.

* N. v. Raschevsky, ZS. f. Phys. 58, 523, 1929.

Dies gilt für den Fall, daß $\Delta\Theta$ einen dauernden Charakter hat. Verändert sich aber $\Delta\Theta$ impulsartig, indem es etwa für eine Sekunde den Wert $\Delta\Theta_0$ annimmt und dann wieder momentan auf Null absinkt, so kann auch solch eine kurz dauernde Einwirkung das System in den Zustand λ_2 überführen, es muß aber dabei die Einwirkung genügend oft und in genügend kurzen Zeitabständen wiederholt werden. Denn hat zwischen zwei aufeinanderfolgenden Einwirkungen das System nicht genug Zeit, um wieder in den Zustand λ_1 vollständig zurückzukehren, so befindet sich am Anfang der nächsten Einwirkung das System in einem Zustand $\lambda^* > \lambda_1$, und λ steigt etwas mehr während der zweiten Einwirkung als während der ersten. Der Verlauf von λ bei stoßartiger Veränderung von $\Delta\Theta$, wenn letzteres in regelmäßigen Intervallen von 1 Sekunde den Wert $\Delta\Theta_0$ für 1 Sekunde annimmt, ist in Fig. 4 für $\Delta\Theta_0 = 10$ (gestrichelt) und

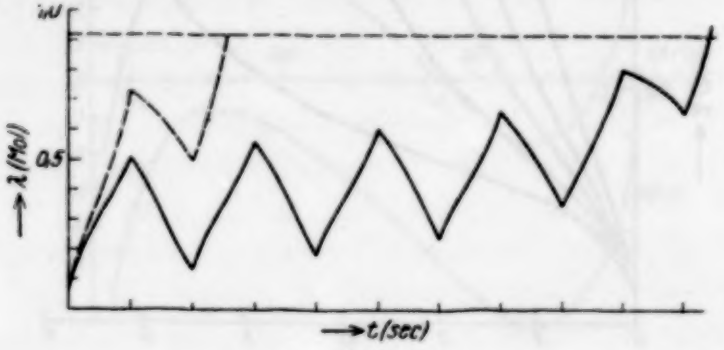


Fig. 4.

$\Delta\Theta_0 = 8$ (ausgezogen) dargestellt. Man sieht, daß im ersten Falle λ schon bei der zweiten Wiederholung den Wert $\lambda_2 = 0{,}92$ Mol erreicht, während im zweiten Falle dazu sechs Wiederholungen nötig sind. Je schwächer die Einwirkung ist, desto mehr muß man sie wiederholen, um das gewünschte Ergebnis zu erhalten.

Manchem Leser wird vielleicht aufgefallen sein, daß die hier betrachteten Vorgänge an gewisse Erscheinungen bei Nervenreizung erinnern (Reizschwelle, Rheobase, Chronaxie, Summation †). Ob es sich hier um mehr als rein äußerliche Analogien handelt, soll an dieser Stelle nicht diskutiert werden.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric & Mfg. Co., November 1929.

† Vgl. Handbuch der normalen und pathologischen Physiologie, herausgegeben von A. Bethe, G. v. Bergmann, G. Embden und A. Ellinger. Bd. 9, S. 244—274. — Auch G. H. Roger und L. Binet: Traité de physiologie normale et pathologique, Bd. VII, S. 115—156.

Verallgemeinerte Statistik und Diracs neue Quantenmechanik.

Von **K. C. Kar** und **K. K. Mukherjee** in Calcutta.

(Eingegangen am 10. November 1929.)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit haben die Verfasser die verallgemeinerte Statistik von Kar und Mazumdar* noch weiter verallgemeinert und gezeigt, daß man durch Berücksichtigung der Kompressibilität des Phasenraumes zu einer Wellengleichung gelangen kann, die mit der von Schrödinger identisch ist. Es wurde dort auch gezeigt, daß man, der Schrödingerschen Methode zur Lösung der Wellengleichung folgend, alle seine überraschenden Ergebnisse erhalten kann, selbst wenn man die Gruppengeschwindigkeit an Stelle seiner Phasengeschwindigkeit nimmt. In der oben erwähnten Arbeit wurde dies tatsächlich in einigen wichtigen Fällen getan, und es ergaben sich die Schrödingerschen Resultate.

In Teil A dieser Arbeit wollen wir versuchen, einen Zusammenhang zwischen unserer verallgemeinerten Statistik und der neuen Quantenmechanik von Dirac herzustellen.

In Teil B werden wir das Keplerproblem (drei- und eindimensional) mit der Gruppengeschwindigkeit durch Benutzung der Methode der Integration in Reihen, die Sommerfeld in seinem „Atombau... wellenmechanischer Ergänzungsband" anwendet, lösen und die Ergebnisse in einer Form erhalten, die unseres Erachtens die physikalische Bedeutung des Problems klarer herausstellt, als die durch die andere Methode gegebene.

Teil A.

In unserer oben zitierten Arbeit haben wir den folgenden allgemeinen Ausdruck für die Dichte (D) im Phasenraum abgeleitet:

$$\frac{\partial D}{\partial t} + \sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s} \cdot \frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial E}{\partial q_s} \right) = \pm \frac{2\pi i E}{h} \cdot D. \tag{1}$$

Es wurde gezeigt, daß die Lösung dieser Gleichung durch

$$D = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E}{s}} \cdot e^{\pm \frac{2\pi i E}{h} \cdot t} \tag{2}$$

* K. C. Kar und R. Mazumdar, ZS. f. Phys. **55**, 546, 1929.

gegeben ist; N bedeutet die Gesamtzahl der Phasenpunkte, Φ das gesamte Phasenvolumen, ψ_s und ψ die freie Energie pro Zelle bzw. pro Molekül, Θ den Temperaturmodul, h die Plancksche Konstante und χ eine willkürliche Konstante (annähernd gleich 1), die einen bestimmten Wert für ein bestimmtes Gebiet des Phasenraumes hat. Unter der Annahme, daß die Phasendichte erhalten bleibt, reduziert sich Gleichung (1) auf den Ausdruck

$$\sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s} \frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s} \frac{\partial E}{\partial q_s} \right) = 0. \tag{3}$$

Die Lösung dieser Gleichung lautet

$$D = \frac{N}{\Phi} \cdot \chi \cdot e^{\frac{\psi_s + \psi - E}{\Theta}}. \tag{4}$$

Sie stimmt mit dem Ausdruck für die Dichte bei Kar und Mazumdar* überein, wenn wir berücksichtigen, daß χ überall im inkompressiblen Phasenraum gleich 1 ist.

Gleichung (1) können wir uns nun in die beiden Gleichungen

$$\sum_s \left(\frac{\partial D}{\partial q_s} \cdot \frac{\partial E}{\partial p_s} - \frac{\partial D}{\partial p_s} \cdot \frac{\partial E}{\partial q_s} \right) = 0 \tag{5a}$$

und

$$\frac{\partial D}{\partial t} = \pm \frac{2\pi i E}{h} D \tag{5b}$$

zerlegt denken, wo (5a) den mittleren Wert der Phasendichte liefert und (5b) die periodische Schwankung der Phasendichte um den mittleren Wert infolge der Wellen im Phasenraum. Die Lösung von (5a) ist schon in (4) gegeben. Durch Lösung von (5b) erhalten wir für die periodische Änderung der Phasendichte

$$D = e^{\pm \frac{2\pi i E}{h} t}. \tag{6}$$

Es ist klar, daß die durch Gleichung (2) gegebene Wahrscheinlichkeit das Produkt der beiden unabhängigen, durch die Gleichungen (4) und (6) gegebenen Wahrscheinlichkeiten ist.

Bekanntlich beschäftigt sich die neue Quantenmechanik von Dirac** nur mit periodischen Bewegungen. Somit sollte irgendein innerer Zusammenhang zwischen seiner Theorie und dem periodischen Teile unserer Gleichung (5b) für die Phasendichte existieren. Dieser läßt sich, wie wir glauben, folgendermaßen feststellen:

---

* K. C. Kar und R. Mazumdar, l. c.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **109—114.**

Die Fundamentalgleichung der Diracschen Theorie ist

$$xy - yx = \frac{ih}{2\pi}[xy], \tag{7}$$

wo x und y q-Zahlen (Operatoren) sind. Setzen wir H statt y, wo H die Hamiltonsche Funktion bedeutet, so haben wir

$$xH - Hx = \frac{ih}{2\pi}[xH]. \tag{8}$$

Andererseits ist

$$[xH] = \dot{x}. \tag{9}$$

Daher wird aus (8)

$$xH - Hx = \frac{ih}{2\pi}\dot{x}. \tag{10}$$

Setzen wir nun $D = x$, wo D die Phasendichte ist, so erhalten wir aus (10)

$$DH - HD = \frac{ih}{2\pi}\cdot\dot{D}. \tag{11}$$

Dirac hat gezeigt, daß H eine Diagonalmatrix ist, so daß für die mn-Komponente gilt

$$D_{mn}H_{nn} - H_{mm}D_{mn} = \frac{ih}{2\pi}\dot{D}_{mn} \tag{12}$$

oder

$$D_{mn}(H_n - H_m) = \frac{ih}{2\pi}\cdot\dot{D}_{mn}, \tag{13}$$

wo H_n und H_m die Energien im n-ten und m-ten Quantenzustand bedeuten. Nehmen wir an, daß H_m der Ursprung der Diagonalmatrix ist, einem Zustand ohne Energie ($H_0 = 0$) entsprechend, so haben wir

$$D_{0n}H_n = \frac{ih}{2\pi}\cdot\dot{D}_{0n} \tag{14}$$

oder einfach

$$DH = \frac{ih}{2\pi}\dot{D}, \tag{15}$$

was gleich Gleichung (5b) unserer Wellentheorie ist, wenn wir bedenken, daß $H = E$ ist. Somit folgt die neue Diracsche Quantenmechanik als ein Spezialfall aus unserer verallgemeinerten Statistik.

An dieser Stelle drängt sich nun eine Methode zur Verallgemeinerung der Diracschen Theorie auf, die hier folgen mag.

Nach Dirac ist jede Zahl eine q-Zahl (Operator). Nur in Spezialfällen wird sie zur gewöhnlichen, d. h. einer c-Zahl. Nehmen wir jedoch an, daß eine Zahl im allgemeinen die Summe einer c-Zahl und einer q-Zahl

ist, so haben wir, wenn wir für x D setzen, wo D eine solche Zahl (d. h. $D = D_c + D_q$) ist, nach Gleichung (8)

$$DH - HD = \frac{ih}{2\pi}[D_c + D_q H] \tag{16}$$

oder

$$DH - HD = \frac{ih}{2\pi}[D_c H] + \frac{ih}{2\pi}[D_q H]. \tag{17}$$

Da nun aber D_c eine c-Zahl ist, gilt

$$[D_c H] = 0, \tag{18}$$

was wirklich unsere Gleichung (5a) ist. Damit wird aus (17)

$$DH - HD = \frac{ih}{2\pi}[D_q H], \tag{19}$$

was, wie vorher gezeigt wurde, zu Gleichung (15) führt.

Somit läßt sich unter der Annahme einer verallgemeinerten Zahl die Diracsche Theorie so ausdehnen, daß sie unsere vollständige Gleichung (5) liefert.

Teil B.

Das Keplerproblem (dreidimensional). Unsere Wellengleichung lautet für diesen Fall (in unserer Bezeichnung entspricht χ dem Schrödingerschen ψ)

$$\Delta\chi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}\left(E - \frac{Ze^2}{r}\right)\chi = 0. \tag{20}$$

Setzen wir $\chi = R P_l^m(\cos\Theta) e^{lm\Phi}$, so erhalten wir für die Gleichung in R

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{dR}{dr} + \left(A - \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)R = 0, \tag{21}$$

wo

$$A = \frac{8\pi^2 m}{h^2}E, \quad B = \frac{4\pi^2 m}{h^2}\cdot Ze^2 \quad \text{und} \quad C = -l(l+1)$$

ist. Es möge $E < 0$ sein.

Es sei die Lösung der Gleichung (21) (wie im Sommerfeldschen Buch)

$$R = e^{-\varrho/2}\cdot v. \tag{22}$$

wo $\varrho = 2\frac{r}{r_0} = 2\sqrt{-A}\,.r$ mit $A = -\frac{1}{r_0^2}$, nach Dimensionsbetrachtungen aus Gleichung (21) sei. Multiplizieren wir mit $\frac{r_0^2}{4}$ und gehen von der Variablen r zu ϱ über, so liefert Gleichung (21)

$$R'' + \frac{2}{\varrho}\cdot R' + \left(-\frac{1}{4} - \frac{B}{\sqrt{-A}}\cdot\frac{1}{\varrho} - \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right)R = 0. \tag{23}$$

Aus (22) ergibt sich durch Differenzieren

$$R' = e^{-\varrho/2}\left(v' - \tfrac{1}{2}v\right), \quad R'' = e^{-\varrho/2}\left(v'' - v' + \tfrac{1}{4}v\right).$$

Daher wird aus Gleichung (23)

$$v'' + \left(\frac{2}{\varrho} - 1\right)v' - \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} + 1\right)\frac{1}{\varrho} + \frac{l(l+1)}{\varrho^2}\right]v = 0. \tag{24}$$

Es möge hier darauf hingewiesen werden, daß die Gleichung (24) in v fast identisch mit der entsprechenden von Sommerfeld in seinem Buche gegebenen Gleichung ist. Der einzige Unterschied — das Vorzeichen von B — beruht darauf, daß wir die Gruppengeschwindigkeit an Stelle der Phasengeschwindigkeit genommen haben. Wegen dieses Vorzeichenunterschiedes werden wir v als eine Potenzreihe in $1/\varrho$ ansetzen müssen.

Wir wollen daher

$$\left.\begin{aligned} v &= \varrho^{\gamma} \cdot w, \\ w &= \sum \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu}} = \cdots + \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu}} + \frac{a_{-\nu+1}}{\varrho^{\nu+1}} + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

setzen. Um den Wert von γ zu finden, setzen wir Gleichung (25) in Gleichung (24) ein und setzen den Koeffizienten von $a_{-2\nu} \cdot \varrho^{\gamma-2}$ gleich Null. Wir erhalten $\gamma(\gamma+1) - l(l+1) = 0$, woraus sich $\gamma = l$ oder $-(l+1)$ ergibt. Unter Benutzung des zweiten Wertes für γ haben wir

$$v = \sum \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu+l-1}}. \tag{26}$$

Durch Nullsetzen des Koeffizienten von $\varrho^{-\nu-l-3}$ erhalten wir nach den Gleichungen (24) und (26)

$$\begin{aligned} &(-\nu-l-1)(-\nu-l-2)a_{-\nu} + 2(-\nu-l-1)a_{-\nu} \\ &-(-\nu-l-2)a_{-\nu+1} - \left(\frac{B}{\sqrt{-A}} + 1\right)a_{-\nu+1} - l(l+1)a_{-\nu} = 0 \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} &\{(-\nu-l-1)(-\nu-l-2) + 2(-\nu-l-1) - l(l+1)\}a_{-\nu} \\ &\quad = \left\{\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} + 1\right) + (-\nu-l-2)\right\}a_{-\nu+1} \end{aligned} \tag{27}$$

Damit w ein Polynom wird, muß gelten

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} + 1 + (-\nu-l-2) = 0$$

oder

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = \nu + l + 1.$$

Daher wird v gleich dem Polynom

$$\frac{a_{-\nu+1}}{\varrho^{\nu+l+2}} + \frac{a_{-\nu+2}}{\varrho^{\nu+l+3}} + \cdots + \frac{a_0}{\varrho^{2\nu+l+1}}. \tag{28}$$

Interessant ist die Bemerkung, daß v für unendlich große Werte von ϱ verschwindet [vgl. Gleichung (28)] und infolgedessen durch Gleichung (22) R Null wird, was mit dem Ergebnis von Schrödinger-Sommerfeld übereinstimmt. Aber bei $\varrho = 0$, wo eine Singularität auftritt, wird bei uns R unendlich, während es bei Schrödinger Null wird.

Das Keplerproblem (eindimensional). Nach unserer Theorie lautet die Gleichung für R in diesem Falle*

$$\frac{d^2R}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dR}{dr} + \left(A - \frac{2B}{r} + \frac{C}{r^2}\right)R = 0 \tag{29}$$

mit

$$A = \frac{8\pi^2 m}{h^2}E, \quad B = \frac{4\pi^2 m}{h^2}Ze^2, \quad C = -l^2.$$

Daher lautet die Gleichung in v

$$v'' + \left(\frac{1}{\varrho} - 1\right)v' + \left[\left(-\frac{B}{\sqrt{-A}} - \frac{1}{2}\right)\frac{1}{\varrho} - \frac{l^2}{\varrho^2}\right]v = 0. \tag{30}$$

Da wie im vorigen Falle der Unterschied zwischen dieser Gleichung und der entsprechenden von Sommerfeld gegebenen im Vorzeichen von B beruht, setzen wir v als eine Potenzreihe in $1/\varrho$ an. Wir wollen setzen

$$v = \varrho^\gamma . w, \quad w = \sum \frac{a_{-\nu}}{\varrho^\nu}. \tag{31}$$

Um den Wert für γ zu finden, setzen wir Gleichung (31) in Gleichung (30) ein und setzen den Koeffizienten von $a_{-2\nu}\varrho^{\gamma-2}$ gleich Null. Wir erhalten $\gamma^2 - l^2 = 0$, was $\gamma = l$ oder $-l$ liefert. Mit dem zweiten Wert für γ erhalten wir

$$v = \sum \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu+l}} = \cdots + \frac{a_{-\nu}}{\varrho^{\nu+l}} + \frac{a_{-\nu+1}}{\varrho^{\nu+l+1}} + \cdots \tag{32}$$

Durch Nullsetzen des Koeffizienten von $\varrho^{-\nu-l-2}$ erhalten wir aus den Gleichungen (32) und (30)

$$(-\nu-l)(-\nu-l-1)a_{-\nu} + (-\nu-l)a_{-\nu} - (-\nu-l-1)a_{-\nu+1} + \left(-\frac{B}{\sqrt{-A}} - \frac{1}{2}\right)a_{-\nu+1} - l^2 a_{-\nu} = 0$$

oder

$$\{\cdots\}a_{-\nu} = \left[\left(\frac{B}{\sqrt{-A}} + \frac{1}{2}\right) + (-\nu-l-1)\right]a_{-\nu+1}. \tag{33}$$

* A. Sommerfeld, l. c.

Um ν zu einem Polynom zu machen, müssen wir

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} + \frac{1}{2} - \nu - l - 1 = 0$$

oder

$$\frac{B}{\sqrt{-A}} = \nu + l + \frac{1}{2}$$

setzen, und in diesem Falle lautet das Polynom

$$\frac{a_{-\nu+1}}{\varrho^{\nu+l+1}} + \frac{a_{-\nu+2}}{\varrho^{\nu+l+2}} + \cdots + \frac{a_0}{\varrho^{2\nu+l}}. \tag{34}$$

Calcutta (Indien), September 1929.

Physical Laboratory, Presidency College.

Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes.

Von **R. C. Majumdar** und **D. S. Kothari** in Allahabad.

(Eingegangen am 9. Dezember 1929.)

Zur Ableitung der Planckschen Strahlungsformel betrachtet Einstein die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie (d. h. Bohrschen Atomen) und postuliert die folgende Gleichgewichtsbedingung für die Elementarprozesse*

$$N_m B_n^m \varrho_\nu = N_n (A_m^n + B_m^n \varrho_\nu), \tag{1}$$

wo B_n^m und B_m^n die Übergangswahrscheinlichkeiten und A_m^n den Koeffizienten der spontanen Emission bedeuten; die beiden stationären Zustände werden durch m und n bezeichnet.

Durch Berücksichtigung der Bohrschen Frequenzbeziehung

$$E_n - E_m = h\nu \quad \text{und} \quad \frac{N_m}{N_n} = \frac{g_m}{g_n} e^{\frac{h\nu}{kT}}$$

erhalten wir

$$\varrho\nu = \frac{A_m^n / B_m^n}{\frac{g_m}{g_n} \cdot \frac{B_n^m}{B_m^n} e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \tag{2}$$

woraus mit

$$g_m B_n^m = g_n B_m^n \tag{3}$$

und

$$A_m^n / B_m^n = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \tag{4}$$

die Plancksche Formel folgt.

Als Methode zur Ableitung der Planckschen Formel ist dies Vorgehen offenbar nicht sehr befriedigend, denn die Beziehung (1) stellt eine willkürliche Annahme dar und kann uns keinen Wert für A_m^n / B_m^n liefern. Wenn wir uns die Struktur der Strahlung nach der Quantenhypothese vorstellen, läßt sich der von Einstein eingeführte Gedanke der induzierten Ausstrahlung schwer verstehen. Bothe** schuf die einigermaßen neuartige Konzeption der Quantenmoleküle; er betrachtete die Gleichgewichtsbedingung zwischen einquantigen, zweiquantigen und mehrquantigen

* A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.

** W. Bothe, ebenda **20**, 145, 1923.

Molekülen und gelangte so zur Planckschen Formel. Auch seine Methode ist von Einwendungen nicht frei. Bose* geht auf völlig anderem Wege vor und erhält die Plancksche Formel ohne die Hypothese der Einsteinschen induzierten Strahlung. Bose stellt den Gedanken der Zellen im Phasenraum in den Vordergrund und betrachtet ein Molekül in einer herausgegriffenen Zelle. Diese wird, wenn man sie lange Zeit beobachtet, zuzeiten kein Quant, zuzeiten eines, zwei und so fort enthalten. Sind in einer Zelle r Quanten und ein Molekül, so beträgt die Gesamtzahl der möglichen Fälle, in denen entweder ein Energieaustausch eintreten kann oder nicht $(r+1)$; die Gesamtzahl der Fälle für alle Zellen im Phasenraum ist

$$p_0 + 2p_1 + 3p_2 + \cdots = A_\nu + N_\nu d\nu,$$

wo p_0, p_1, p_2 usw. die Anzahl der Zellen bedeutet, die kein Quantum, ein Quantum, zwei Quanten usf. enthalten und A_ν ihre Gesamtsumme ist, während $N_\nu d\nu$ die Gesamtzahl der Quanten bedeutet. Die Zahl der Fälle, in denen Austausch auftritt, beträgt

$$p_1 + 2p_2 + \cdots = N_\nu d\nu.$$

Daher ist die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung

$$\frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu},$$

was nach Multiplikation mit β die Absorptionswahrscheinlichkeit darstellt. Bose bemerkt, daß nicht jede Wechselwirkung notwendigerweise zur Absorption führen muß — es muß da irgendeinen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten geben. Bose betrachtet die Übergangswahrscheinlichkeit vom höheren Zustand zum tieferen als eine Konstante α und erhält die Gleichgewichtsbedingung

$$n_r \beta \frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu} = \alpha n_s.$$

Unter der Annahme, daß $\frac{g_s}{g_r} = \frac{\beta}{\alpha}$ ist, haben wir, weil $g_r = g_s$ ist,

$$\frac{B_n^m \varrho_\nu}{A_m^n + B_n^m \varrho_\nu} = \frac{n_s}{n_r}, \quad B_n^m = \frac{\beta}{\alpha},$$

wo

$$\frac{A_m^n}{B_n^m} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu$$

ist. So kommt er zur Planckschen Formel.

* S. N. Bose, ZS. f. Phys. 27, 384, 1924.

1. Aber wie Einstein am Ende der Boseschen Arbeit bemerkt, liefert die Bosesche Methode, obgleich sie das richtige Resultat gibt, für die Wahrscheinlichkeit der Absorption gegen die Emission $\frac{N_\nu}{A_\nu + N_\nu} : 1$, während die Einsteinsche Methode dafür N_ν und $A_\nu + N_\nu$ gibt;

2. weiter: obgleich Bose einige Gründe dafür anführt, daß er $g_r \beta = g_s \alpha$ setzt, was im Grunde $\alpha = \beta$ für $g_r = g_s$ bedeutet, ist das doch eine willkürliche Annahme;

3. benutzt Bose die mathematische Wahrscheinlichkeit, während wir in allen statistischen Problemen allgemein die thermodynamische Wahrscheinlichkeit benutzen;

4. können die Boseschen Wahrscheinlichkeiten für Absorption und Emission, im Gegensatz zum Einsteinschen Falle, im Grenzfall nicht in die klassische Form übergehen.

Der wesentliche Punkt ist jedoch der, daß Bose bei der Ableitung der Absorptionswahrscheinlichkeit die Fälle der Wechselwirkung in einer Zelle, die ein unangeregtes Molekül und Quanten enthält, betrachtete, dagegen die Emissionswahrscheinlichkeit nicht auf diese Weise, d. h. durch Betrachtung der Fälle der Wechselwirkung in einer Zelle, die ein angeregtes Molekül und Quanten enthält, ableitet. Er hat die Emission einfach gleich einer Konstanten, multipliziert mit n_ν, gesetzt. Im folgenden wollen wir das Plancksche Gesetz nach Bose so ableiten, daß dieser letztere Einwand hinfällig wird.

Wenn man eine herausgegriffene Zelle, die ein Molekül enthält, lange genug beobachtet, wird man finden, daß sie alle möglichen Zustände annimmt, d. h. zuzeiten kein Quantum, zuzeiten eines, zwei und so fort enthält. Daher können wir die thermodynamische Wahrscheinlichkeit der Absorption dadurch finden, daß wir die Quanten als im Phasenraum schon verteilt ansehen und das Molekül (im unangeregten Zustand) nacheinander diese Zellen durchlaufen lassen. Hier beträgt die Gesamtzahl der Energieübergänge (d. h. Absorption) zwischen den Lichtquanten und dem Molekül in einer herausgegriffenen Zelle, das ist die Gesamtzahl der Fälle, in denen die Quanten von den Molekülen absorbiert werden können, r, wo r die Zahl der Quanten in der $p_r$ten Zelle bedeutet.

Daher ist die Zahl der Fälle, in denen Absorption eintritt,

$$1 p_1 + 2 p_2 + 3 p_3 + \cdots = N_\nu d\nu. \tag{5}$$

Ein konkretes Beispiel: Es mögen zwei Quanten und ein Molekül in einer Zelle vorhanden sein, dann kann das Molekül jedes der beiden Quanten

absorbieren und liefert die Komplexionszahl zwei. Es gibt p_2 Zellen mit je zwei Quanten, woraus sich die gesamten Fälle für diesen herausgegriffenen Zellentyp zu $2p_2$ ergeben.

Wir wollen nun betrachten, auf wie vielen Wegen Emission eintreten kann. Hier müssen wir im Gegensatz zu Bose die Möglichkeit eines angeregten Moleküls in der Phasenzelle betrachten. Besetzen r Quanten und ein angeregtes Molekül dieselbe Zelle, so kann die Wechselwirkung auf den beiden folgenden, voneinander recht verschiedenen Wegen eintreten:

1. Das Molekül kann sein eigenes Quantum abgeben und so in den Normalzustand zurückkehren.

2. Zwischen dem angeregten Molekül und irgend einem der schon in dieser Zelle vorhandenen Quanten kann eine Wechselwirkung eintreten. Wenn in der Zelle schon r Quanten vorhanden sind, d. h. wir betrachten irgendeine der p_r Zellen, so kann das Molekül mit jedem der vorhandenen Quanten in Wechselwirkung treten und so für alle p_r Zellen zusammen $r\,p_r$ Komplexionen hervorrufen.

Somit beträgt die Gesamtzahl der Wege, auf denen Emission eintreten kann, für p_r Zellen $(r+1)\,p_r$ und somit für alle Zellen

$$1\,p_0 + 2\,p_1 + 3\,p_2 + \cdots = A_\nu + N_\nu d\nu. \tag{6}$$

Infolgedessen läßt sich die Gleichgewichtsbedingung zu

$$n_m N_\nu d\nu = n_n (A_\nu + N_\nu d\nu) \tag{7}$$

oder

$$\frac{N_\nu d\nu}{A_\nu + N_\nu d\nu} = \frac{g_n}{g_m} e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

ansetzen, oder auch

$$\frac{B_n^m \varrho_\nu}{A_m^n + B_m^n \varrho_\nu} = \frac{n_n}{n_m}, \tag{8}$$

wo

$$\frac{A_m^n}{B_m^n} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} h\nu \tag{9}$$

ist und damit die Plancksche Strahlungsformel liefert.

Diskussion: Obgleich die Einsteinschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten nicht explizite auftreten, bringt unsere Betrachtung der Komplexionen ihre Einführung mit sich. Die Komplexionen im Falle der Emission unter 1. mögen der Einsteinschen spontanen Emission verglichen werden, und die unter 2. der Einsteinschen induzierten Emission. Die Gleichheit der Einsteinschen Koeffizienten B_n^m und B_m^n ist ebenfalls

evident. Wenn die Komplexionen unter 2. bei der Gleichgewichtsbedingung nicht berücksichtigt werden, erhalten wir das Wiensche Gesetz. Das Verhältnis zwischen A_m^n und B_m^n ist wie bei allen statistischen Methoden automatisch gegeben. Es muß auch erwähnt werden, daß die Boseschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten α und β hier ganz überflüssig sind, weil wir nur die Fälle betrachten, in denen das Molekül die Quanten wirklich absorbiert.

Unser bester Dank gebührt Prof. M. N. Saha für sein sehr freundliches Interesse.

Allahabad (Indien), Physical Laboratory Allahabad University, 20. November 1929.

Über die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre.

Von V. Ambarzumian in Pulkowo.

(Eingegangen am 14. Dezember 1929.)

Einleitung. § 1. Die Integralgleichung des Problems. § 2. Die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten. § 3. Numerische Integration und Vergleich mit den Beobachtungen. § 4. Exakte Integration. § 5. Schlußbemerkungen.

Einleitung. Milne* hat gezeigt, daß beim Übergang von höheren zu tieferen Schichten der Sternatmosphären das monochromatische Strahlungsgleichgewicht durch das lokale thermodynamische Gleichgewicht ersetzt wird, d. h. durch einen solchen Zustand, in welchem die Materie die Strahlung wie ein schwarzer Körper emittiert und absorbiert. Es scheint von diesem Standpunkt aus zweckmäßig, die ganze Atmosphäre in erster Näherung in zwei Gebiete zu teilen: 1. einen oberen, wo das monochromatische Strahlungsgleichgewicht herrscht, und 2. einen unteren, in welchem jeder Punkt sich im lokalen thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Die kontinuierliche Strahlung geht vom zweiten Gebiet aus und erleidet dann beim Übergang durch das erste Gebiet die Absorption (oder Streuung), welche besonders stark in den Absorptionslinien ist. Man kann dieses Schema als Grundlage der Unsöldschen** Theorie betrachten, welche zusammen mit der quantenmechanischen Theorie der Streuung uns die Möglichkeit gibt, die Anzahl der Atome im Quadratzentimeter der Oberfläche im ersten Gebiet zu bestimmen.

Aber schon im einfachsten Falle der Balmerserie zeigt die Unsöldsche Theorie Schwierigkeiten, welche man nicht durch mathematische Unvollkommenheiten der Theorie erklären kann. Es geben nämlich die Spektrallinien H_α, H_β, H_γ und H_δ für die Anzahl der Wasserstoffatome im zweiten Quantenstand ganz verschiedene Werte. Z. B. ist die Anzahl der Atome, welche durch H_δ bestimmt wird, 30mal größer als diese nach H_α. Unsöld nimmt an, daß die Ursache dieser Diskrepanz in der Tatsache liegt, daß der inhomogene Starkeffekt von bewegten Elektronen größeren Einfluß auf die Verbreiterung der höheren Glieder der Balmerserie hat, als auf die der niederen, und dieser Umstand führt zur falschen Bestimmung der Anzahl der Atome.

---

* E. A. Milne, Monthl. Not. **88**, 493, 1928.

** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **44**, 793, 1927; **46**, 765, 1928.

Es scheint mir aber, daß diese Erklärung nicht im Einklang mit Beobachtungen steht, denn bei solcher enormen Starkeffektverbreiterung muß sich die Tiefe der Linie außerordentlich verkleinern*.

Man muß die Ursache der erwähnten Diskrepanz in ganz anderer Richtung suchen. Der Übergang vom Zustand des monochromatischen Strahlungsgleichgewichts zum lokalen thermodynamischen Gleichgewicht ist durch die Vergrößerung der durch un- und hyperelastische Stöße der Atome mit Elektronen verursachten Quantensprünge bedingt. Aber verschiedene Quantensprünge haben, wenn sie auch einer Serie angehören, verschiedene Stoßanregungswahrscheinlichkeiten. Folglich sind für die Schwärzung der Strahlung in verschiedenen Linien verschiedene Partialdrucke der Elektronen nötig. Daher wird die Strahlung in zwei gegebenen Linien im allgemeinen für verschiedene Tiefen der Sternatmosphäre schwarz. Dies bedeutet, daß die fiktive Grenze zwischen den zwei oben eingeführten Schichten mit der Spektrallinie variieren muß. Natürlich muß sich auch die Anzahl der Atome über dieser Grenze für 1 cm^2 mit der Spektrallinie ändern. Vielleicht ist diese Tatsache für die erwähnte Diskrepanz verantwortlich.

Im folgenden wird die mathematische Theorie des Problems entwickelt und die Resultate mit Beobachtungsergebnissen zusammengestellt.

§ 1. Die Integralgleichung des Problems. Wir betrachten ein Atom, welches sich nur in zwei stationären Zuständen befinden kann, einem normalen und einem angeregten. Es sei $B_{1\to 2}$ der Einsteinsche atomare Absorptionskoeffizient und $b_{1\to 2}dt$ die Wahrscheinlichkeit des unelastischen Stoßes, welcher das normale Atom in den angeregten Zustand überführt. Es seien ferner n_1 und n_2 die Zahlen der Atome im ersten bzw. zweiten Zustand und ν die Frequenz des beim Übergang $2 \to 1$ emittierten Quants. Setzen wir voraus, daß wir planparallele Schichten in der Atmosphäre haben, so können wir für die Strahlungsintensität J_ν in der Richtung, welche den Winkel Θ mit der Normalen bildet, die Gleichung**

$$\cos\Theta \frac{dJ_\nu}{h\nu B_{1\to 2}(n_1 - n_2)dx} = -J_\nu + \frac{\int J_\nu \frac{d\omega}{4\pi} + \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}}}{1+\eta} \qquad (1)$$

schreiben, wo

$$\eta = \frac{a_{2\to 1} - b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}\sigma}, \quad \sigma = \frac{2h\nu^3}{c^2} \qquad (2)$$

* Vgl. hierzu auch die Überlegungen von O. Struve, Astrophys. Journ. **69**, 173, 1929.

** E. A. Milne, l. c.

ist, h und c sind die Planck sche Konstante und die Lichtgeschwindigkeit, $a_{2\to 1}$ die Wahrscheinlichkeit des hyperelastischen Stoßes, welcher das angeregte Atom in den Normalzustand überführt, und dx das Element der Tiefe.

Führen wir ein:

$$\int_0^x h\nu B_{1\to 2}(n_1 - n_2)\,dx = d\tau,$$

so erhalten wir

$$\cos\Theta \frac{dJ_\nu}{d\tau} = -J_\nu + \frac{\int J_\nu \frac{d\omega}{4\pi} + \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}}}{1+\eta}. \tag{3}$$

Die Gleichung (3) wollen wir auf eine Integralgleichung zurückführen. Bezeichnen wir

$$\frac{\int J_\nu \frac{d\omega}{4\pi} + \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}}}{1+\eta} = B_\nu(\tau), \tag{4}$$

so folgt* aus der Gleichung $\cos\Theta \frac{dJ_\nu}{d\tau} = -J_\nu + B_\nu(\tau)$

$$\int J_\nu \frac{d\omega}{4\pi} = \frac{1}{2}\int_0^\infty Ei\,|\tau - t|\,B_\nu(t)\,dt. \tag{5}$$

Nach (4) haben wir

$$\int J_\nu \frac{d\omega}{4\pi} = (1+\eta)\,B_\nu(\tau) - \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}}. \tag{6}$$

Durch Vergleichung von (5) und (6) findet man

$$(1+\eta)\,B_\nu(\tau) - \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}} = \frac{1}{2}\int_0^\infty Ei\,|\tau - t|\,B_\nu(t)\,dt,$$

oder

$$\frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}}\,\frac{1}{1+\eta} = B_\nu(\tau) - \frac{1}{2(1+\eta)}\int_0^\infty Ei\,|\tau - t|\,B_\nu(t)\,dt, \tag{7}$$

wo $b_{1\to 2}$ und η Funktionen von τ sind.

Aus einigen einfachen Überlegungen von Milne** folgt, daß bei Maxwellscher Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, welche der Temperatur T entspricht,

$$\frac{a_{2\to 1}}{b_{1\to 2}} = e^{\frac{h\nu}{kT}};$$

* Vgl. V. Ambarzumian und N. Kosirev, Astr. Nachr. **229**, 85, 1926.

** E. A. Milne, l. c.

nach (2) folgt

$$\eta = \frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}} \frac{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)}{\sigma}$$

oder

$$\frac{b_{1\to 2}}{B_{1\to 2}} = \eta \frac{\sigma}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \eta P_\nu,$$

wo P_ν die universelle Plancksche Funktion bedeutet. Setzt man diesen Ausdruck in (7) ein, so folgt

$$\frac{\eta}{1+\eta} P_\nu = B_\nu(\tau) - \frac{1}{2(1+\eta)} \int_0^\infty Ei|\tau - t| B_\nu(t)\, dt. \tag{8}$$

Also ist die Funktion $B_\nu(\tau)$ durch eine inhomogene Integralgleichung mit dem Kern $\frac{1}{1+\eta(\tau)} Ei|\tau - t|$ bestimmt*.

Milne hat gezeigt, daß bei $\tau \to \infty$ auch $\eta \to \infty$ und für $\tau = 0$ auch $\eta = 0$ sei. Im Einklang mit diesen Tatsachen wollen wir für die Konstruktion einer einfachen Theorie folgende Annahmen über η machen:

$$\eta = \begin{cases} 0 & \text{für} \quad 0 \leq \tau \leq \tau_0, \\ \infty & \text{„} \quad \tau_0 < \tau < \infty. \end{cases}$$

Dann zerfällt die Integralgleichung (8) in zwei Teile:

$$\left.\begin{aligned} B_\nu(\tau) &= \frac{1}{2} \int_0^\infty Ei|\tau - t| B_\nu(t)\, dt, \qquad (0 \leq \tau \leq \tau_0), \\ B_\nu(\tau) &= P_\nu(\tau), \qquad\qquad (\tau_0 < \tau < \infty). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Wenn die Temperatur eine bekannte Funktion von τ ist, bestimmt die letzte Gleichung die Funktion $B_\nu(\tau)$ im Gebiet (τ_0, ∞). Es bleibt also noch der Ausdruck für $B_\nu(\tau)$ im Gebiet $(0, \tau_0)$ zu finden. Dafür können wir die erste der Gleichungen (9) in der Form

$$B_\nu(\tau) - \frac{1}{2} \int_0^{\tau_0} Ei|\tau - t| B_\nu(t)\, dt = \frac{1}{2} \int_{\tau_0}^\infty Ei|\tau - t| P_\nu(t)\, dt \tag{10}$$

schreiben. Führen wir die weitere Annahme ein, daß $P_\nu(\tau)$ für $\tau > \tau_0$ eine Konstante darstellt — d. h. die Temperatur der Schichten, welche im Gebiet $(0, \tau_0)$ eine merkliche Strahlung aussenden, ändert sich wenig

* Vgl. auch V. Ambarzumian, C. R. Leningrad A, 1929, S. 479.

mit τ (was für große Absorptionskoeffizienten mit großer Annäherung richtig ist) —, so gewinnen wir

$$\left.\begin{aligned} P_\nu(\tau) &= P = \text{const}, \\ B_\nu(\tau) - \frac{1}{2}\int_0^{\tau_0} Ei\,|\tau - t|\, B_\nu(t)\,dt &= \frac{P}{2} Ei_1(\tau_0 - \tau), \end{aligned}\right\} \tag{10a}$$

wo

$$Ei_1 x = \int_0^\infty e^{-xy}\frac{dy}{y^2}.$$

Die Gleichung (10a) ist mit der Schwarzschildschen* Gleichung für den Fall der reinen Diffusion völlig identisch. Der Unterschied zwischen der Unsöldschen und der Schwarzschildschen Theorie besteht in der Tatsache, daß Unsöld den genaueren Ausdruck $B_\nu(\tau) = a\tau + b$ für $\tau > \tau_0$ anstatt $B_\nu(\tau) = \text{const}$ nimmt.

In Wirklichkeit wächst η stetig mit τ, und τ_0 in der Gleichung (10) entspricht der Schicht, in welcher η einen bestimmten, genügend großen Wert hat, welchen wir durch η_0 bezeichnen, d. h.

$$\frac{b_{1\to 2}(\tau)}{B_{1\to 2} P_\nu} = \eta_0.$$

Jetzt wollen wir zwei Spektrallinien mit den Frequenzen ν und ν' betrachten. Die entsprechende Größe $b_{1\to 2}$, $B_{1\to 2}$ usw. für jede Spektrallinie unterscheiden wir durch die Indizes ν und ν'. Für die erste Linie haben wir in einer Tiefe x_0

$$\frac{b_{1\to 2,\nu}(x_0)}{B_{1\to 2,\nu} P_\nu} = \eta_0. \tag{11}$$

Für die andere Linie wird dieser Wert η_0 im allgemeinen in einer anderen Tiefe x_0' erreicht. Also ist

$$\frac{b_{1\to 2,\nu'}(x_0')}{B_{1\to 2,\nu'} P_{\nu'}} = \eta_0, \tag{12}$$

oder, da bei konstanter Temperatur $b_{1\to 2}$ dem Elektronendruck P_e proportional ist und der Proportionalitätsfaktor nur von der Art des Überganges und Temperatur abhängt, d. h.

$$b_{1\to 2,\nu'}(x_0') = \varepsilon_{1\to 2,\nu'} P_e(x_0'),$$
$$b_{1\to 2,\nu}(x_0) = \varepsilon_{1\to 2,\nu} P_e(x_0),$$

so erhalten wir durch Vergleichung von (11) und (12)

$$\frac{P_e(x_0)}{P_e(x_0')} = \frac{\varepsilon_{1\to 2,\nu'}}{\varepsilon_{1\to 2,\nu}} \frac{P_\nu}{P_{\nu'}} \frac{B_{1\to 2,\nu}}{B_{1\to 2,\nu'}}. \tag{13}$$

* K. Schwarzschild, Berl. Ber. 1914, S. 1183.

Die Quantenmechanik gibt uns die Möglichkeit, die rechte Seite dieser Gleichung, welche wir mit $A_{\nu\nu'}$ bezeichnen, auszurechnen, da sie nur von Atomeigenschaften abhängt.

Milne* hat gezeigt, daß unter gewissen Voraussetzungen (welche bei Wasserstoff genügend gut erfüllt sind) die Anzahl der Atome des gegebenen Elements über einer Schicht mit dem Partialdruck der Elektronen P_e in dieser Schicht durch folgende Formel verknüpft ist:

$$N = \frac{\varepsilon}{m g k_1} P_e^2, \tag{14}$$

wo ε die relative Häufigkeit des gegebenen Elements, m das Molekulargewicht und g die Schwerebeschleunigung darstellen und k_1 eine von der Temperatur abhängige Größe ist.

Daher wird

$$A_{\nu\nu'} = \frac{P_e(x_0)}{P_e(x_0')} = \sqrt{\frac{N(x_0)}{N(x_0')}}, \tag{15}$$

wenn beide Spektrallinien den Übergängen vom selben Zustand entsprechen. Wir erhalten also die Möglichkeit, rein theoretisch die effektiven Atomzahlen in Sternatmosphären für verschiedene Spektrallinien auszurechnen, wenn die Zahl für eine Spektrallinie bekannt ist.

Im folgenden wird der Versuch gemacht, diese Rechnung für Wasserstoff durchzuführen. Die gesuchte Größe ist

$$A_{\nu\nu'} = \frac{\varepsilon_{1 \to 2,\, \nu'}}{\varepsilon_{1 \to 2,\, \nu}} \frac{P_\nu}{P_{\nu'}} \frac{B_{1 \to 2,\, \nu}}{B_{1 \to 2,\, \nu'}}. \tag{16}$$

Da P_ν bekannt ist, so muß man die Größen

$$\frac{\varepsilon_{1 \to 2,\, \nu}}{B_{1 \to 2,\, \nu}} \tag{17}$$

für verschiedene Spektrallinien bis auf einen gemeinsamen Proportionalitätsfaktor ausrechnen.

§ 2. Die Stoßübergangswahrscheinlichkeiten**. Wir wollen hier die Stöße zwischen Atomen und Elektronen betrachten und die Formel für die Wahrscheinlichkeit der Anregung durch Stöße aufstellen. Es seien die verschiedenen Zustände der Atome durch die Eigenfunktionen:

$$\psi_n = u_n(x_1, y_1, z_1, \ldots, z_N)\, e^{\frac{2\pi i}{h} W_n t} \tag{18}$$

---

* E. A. Milne, Monthl. Not. **89**, 19, 1928, besonders S. 24, Problem I.

** Vgl. M. Born, ZS. f. Phys. **37**, 863; **38**, 803, 1926. P. A. M. Dirac, ZS. f. Phys. **44**, 585, 1927. Die hier entwickelte Theorie ist mit den Theorien dieser Autoren äquivalent, gibt aber unmittelbar die für unser Ziel notwendigen Anregungswahrscheinlichkeiten.

charakterisiert, wo $x_1, y_1, z_1, \ldots, z_N$ die Koordinaten der Elektronen des Atoms sind und W_n den zur Eigenfunktion ψ_n gehörige Energiewert bedeutet. Die verschiedenen Zustände der freien Elektronen seien durch die Eigenfunktionen

$$\chi(\mathfrak{k}) = e^{-i(\mathfrak{k}\mathfrak{r}) + \frac{2\pi i}{h}\omega t} \tag{19}$$

beschrieben, wo $\mathfrak{k}$ ein Vektor mit den Komponenten k_x, k_y, k_z ist, welcher mit dem Impulsvektor des Elektrons $\mathfrak{P}$ durch

$$\mathfrak{P} = \frac{h}{2\pi}\mathfrak{k} \tag{20}$$

verknüpft ist, und ω die Energie des Elektrons bedeutet. Die Wechselwirkung zwischen Atom und freiem Elektron sei durch das Störungspotential V dargestellt. Für die Ausrechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten können wir die Methode der Variation der Konstanten anwenden.

Bekanntlich lauten die Differentialgleichungen für die langsam veränderlichen Koeffizienten $a_m(\mathfrak{k})$ bei den ungestörten Eigenfunktionen des gekoppelten Systems Atom + Elektron $\psi_m \chi(\mathfrak{k})$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{d a_m(\mathfrak{k}')}{dt} = \sum_n \iiint \Phi_{mn}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}'')\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_n - W_m + \omega'' - \omega')t}\, a_n(\mathfrak{k}'')\, dk_x''\, dk_y''\, dk_z'', \tag{21}$$

wo $\Phi_{mn}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}'')$ die Elemente der Störungsmatrix sind.

Für den Anfang $t = 0$ wollen wir die Bedingungen einführen:

$$a_n(\mathfrak{k}'') = \delta_{nk}\,\delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'') \tag{22}$$

wo

$$\delta_{nk} = \begin{cases} 0 & \text{für } n \neq k \\ 1 & \text{„ } n = k \end{cases}$$

und

$$\delta(\mathfrak{k} - \mathfrak{k}'') = \delta(k_x - k_x'')\,\delta(k_y - k_y'')\,\delta(k_z - k_z'')$$

den Diracschen Einheitsoperator für den $\mathfrak{k}$-Raum darstellt*.

Dann kann man die Differentialgleichungen (21) bei Vernachlässigung der Glieder zweiter Ordnung in bezug auf $\Phi_{mn}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k}'')$ in die Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{h}{2\pi i}\frac{d a_m(\mathfrak{k})}{dt} &= \Phi_{mk}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})\, e^{\frac{2\pi i}{h}(W_k - W_m + \omega - \omega')t} \\ &= \Phi_{mk}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})\, e^{2\pi i(\nu_{km} + \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})t} \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

* Diese Anfangsbedingung entspricht einem Atom im Zustand k und einem Elektron, welches den Impuls $\frac{h}{2\pi}\mathfrak{k}$ hat.

bringen, wo

$$h\nu_{km} = W_k - W_m \quad \text{und} \quad h\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = \omega - \omega' = \frac{h^2}{8\pi^2 m}(|\mathfrak{k}|^2 - |\mathfrak{k}'|^2).$$

Die Integration der Gleichungen (23) gibt uns

$$a_m(\mathfrak{k}) = \delta_{mk}\delta(\mathfrak{k}-\mathfrak{k}') + \frac{e^{\frac{2\pi i}{h}(\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})t} - 1}{\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}}, \tag{24}$$

woraus wir schließen, daß, wenn nicht gleichzeitig $k = m$ und $\mathfrak{k} = \mathfrak{k}'$

$$|a_m(\mathfrak{k})|^2 = 2|\Phi_{mk}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})|^2 \frac{1-\cos 2\pi(\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})t}{(\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})^2} \tag{25}$$

ist. Die rechte Seite liefert nur für $\nu_{km} \sim -\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ einen merklichen Betrag. Darum braucht man die Ausrechnung der Wahrscheinlichkeit des Übergangs $k \to m$, welcher durch Stoß erregt werden soll, nur für die Fälle zu betrachten, in denen $\nu_{km} \sim -\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}$ ist.

Also haben wir für die gesuchten Übergangswahrscheinlichkeiten des Atoms A_{km} mit beliebiger Endgeschwindigkeit des Elektrons die folgenden Werte:

$$A_{km} = \iiint |a_m(\mathfrak{k}')|^2 \, dk_x' \, dk_y' \, dk_z', \tag{26}$$

wo die Integration über das Gebiet ausgedehnt ist, in welchem annäherungsweise die „Frequenzbedingung" $\nu_{km} + \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'} = 0$ gilt.

Dies Gebiet im $\mathfrak{k}'$-Raum ist eine Schicht, welche zwischen zwei Sphären mit den Radien

$$\sqrt{|\mathfrak{k}|^2 + \frac{8\pi^2 m}{h}(\nu_{km}+\Delta)} \quad \text{bzw.} \quad \sqrt{|\mathfrak{k}|^2 + \frac{8\pi^2 m}{h}(\nu_{km}-\Delta)}$$

eingeschlossen ist. Hier bedeutet Δ eine kleine Schwingungszahl.

Wenn wir Polarkoordinaten im $\mathfrak{k}'$-Raum einführen, so geht das Integral (26) in

$$A_{km} = 2\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\Theta \, d\Theta \int_{\sqrt{|\mathfrak{k}|^2 + \frac{8\pi^2 m}{h}(\nu_{km}+\Delta)}}^{\sqrt{|\mathfrak{k}|^2 + \frac{8\pi^2 m}{h}(\nu_{km}+\Delta)}} |\Phi_{mk}(\mathfrak{k}'\mathfrak{k})| \frac{1-\cos 2\pi(\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})t}{(\nu_{km}+\nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'})^2} |\mathfrak{k}'|^2 d|\mathfrak{k}'| \tag{27}$$

über.

Setzen wir noch

$$x = \nu_{km} + \nu_{\mathfrak{k}\mathfrak{k}'}; \quad dx = -\frac{h}{4\pi^2 m}|\mathfrak{k}'|\,d|\mathfrak{k}'|,$$

so nimmt (27) die Form an:

$$A_{km} = \frac{8\pi^2 m}{h} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\Theta \, d\Theta \int_{-\Delta}^{+\Delta} |\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})|^2 |\mathfrak{r}'| \, \frac{1-\cos 2\pi x t}{x^2} \, dx. \quad (28)$$

Für gegebene Θ und φ erleidet die Größe $|\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})|^2|\mathfrak{r}'|$ in den Integrationsgrenzen $-\Delta$ und $+\Delta$ außerordentlich kleine Änderungen. Wir können diesen Faktor vor das innere Integralzeichen schreiben. Das innere Integral erhält durch die Substitution $2\pi x t = z$ die Form:

$$t \frac{8\pi^3 m}{h} |\mathfrak{r}'| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1-\cos z}{z^2} \, dz = \frac{8\pi^4 m}{h} |\mathfrak{r}'| t,$$

denn die Erweiterung des Integrationsgebietes auf die ganze z-Achse gibt keine wesentlichen Beträge.

Da für uns nur die Übergangswahrscheinlichkeiten bis auf einen konstanten Faktor von Interesse sind, so können wir den konstanten Faktor fortlassen.

Also ist die gesuchte Übergangswahrscheinlichkeit in der Zeiteinheit dem Ausdruck

$$A_{km} \sim |\mathfrak{r}'| \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} |\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r})|^2 \sin\Theta \, d\Theta \quad (29)$$

proportional. In weiterem wollen wir Φ_{mk} für das Wasserstoffatom berechnen.

§ 3. Numerische Integration und Vergleichung mit Beobachtungen. Das Störungspotential für das System Wasserstoffatom + Elektron hat bis auf einen konstanten Faktor die Form:

$$\Phi \sim \frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x-x_1)^2+(y-y_1)^2+(z-z_1)^2}}. \quad (30)$$

Wenn wir diesen Ausdruck nach negativen Potenzen von $\sqrt{x^2+y^2+z^2}$ entwickeln und nur das erste Glied berücksichtigen, so ergibt sich

$$\Phi \sim \frac{x x_1 + y y_1 + z z_1}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}} \quad (31)$$

woraus

$$\Phi_{mn}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}) \sim \iiint dx_1 \, dy_1 \, dz_1 \, u_n u_m \iiint e^{i(\mathfrak{r}-\mathfrak{r}', \mathfrak{r})} \frac{x x_1 + y y_1 + z z_1}{(x^2+y^2+z^2)^{3/2}} \, dx \, dy \, dz$$

folgt.

Wir führen statt x, y, z solche rechtwinklige Koordinaten ξ, η, ζ ein, daß die ζ-Achse die Richtung des Vektors $\mathfrak{r} - \mathfrak{r}'$ hat. Dieselbe Transformation können wir auch auf x, y, z anwenden. Dann nimmt

das innere Integral die Form an (für die transformierten x_1, y_1, z_1 führen wir keine neue Bezeichnung ein)

$$\iiint e^{-|t-t'|\zeta} \frac{z_1 \zeta \, d\xi \, d\eta \, d\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}},$$

da die Integrale

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\xi}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\xi \quad \text{und} \quad \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)} d\eta$$

verschwinden.

Also wird

$$\left.\begin{aligned} \Phi_{mk}(tt') \sim \iiint u_k u_m z_1 \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1 \cdot \iiint e^{i|t-t'|\zeta} \frac{\zeta \, d\xi \, d\eta \, d\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}} \\ = f_{mk} \cdot \varphi(|t-t'|) \end{aligned}\right\} \quad (32)$$

wo

$$\left.\begin{aligned} f_{mk} &= \iiint u_k u_m z_1 \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1; \\ \varphi(k) &= \iiint e^{ik\zeta} \frac{\zeta}{(\xi^2+\eta^2+\zeta^2)^{3/2}} d\xi \, d\eta \, d\zeta. \end{aligned}\right\} \quad (33)$$

Wir beachten nun, daß die partielle Integration

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\zeta} \frac{\zeta \, d\xi}{(\zeta^2+u^2)^{3/2}} = -e^{ik\zeta} \frac{1}{(\zeta^2+u^2)^{1/2}} \Bigg|_{-\infty}^{\infty} + ik \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\zeta} \frac{d\zeta}{(\zeta^2+u^2)^{1/2}}$$

liefert, woraus sich

$$\varphi(k) = ik \iint dx \, dy \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\zeta} \frac{d\zeta}{(\zeta^2+x^2+y^2)^{3/2}}$$

ergibt. Bezeichnen wir:

$$\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2}} = t,$$

so ist

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\sqrt{x^2+y^2}\,t} \frac{dt}{\sqrt{1+t^2}} = i\pi H_0^{(1)}\left(ik\sqrt{x^2+y^2}\right),$$

wo $H_0^{(1)}$ die Hankelsche Funktion erster Art bedeutet. Folglich wird

$$\varphi(k) = -\pi k \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\infty} H_0^1(iku) \, u \, du = -2\pi^2 k \int_0^{\infty} H_0^1(iku) \, u \, du. \quad (34)$$

Da nach bekannter Beziehung

$$\int x H_0(x) = dx = x H_1(x) + c,$$

so folgt aus (34)

$$\varphi(k) = -2\pi^2 [k u H_1^1(ik u)]_0^\infty = 4\pi^*. \tag{35}$$

Andererseits wird nach der Quantenmechanik

$$B_{m \to k} \sim f_{mk}^2 \tag{36}$$

Hieraus kann man mit Hilfe der Gleichungen (32) und (35) schließen:

$$\frac{|\Phi_{mk}|^2}{B_{m \to k}} \sim 16\pi^2 \sim \text{const}. \tag{37}$$

Die Formel (19) können wir in der Form:

$$A_{km} \sim \frac{1}{|\mathfrak{k}'|} \int |\Phi(\mathfrak{k}'\,\mathfrak{k})|^2 \, ds \tag{38}$$

schreiben, wo das Integral über die Oberfläche einer Kugel mit dem Radius $|\mathfrak{k}'|$ erstreckt ist.

Gleichung (37) und (38) geben uns:

$$\frac{A_{km}}{B_{m \to k}} \sim \frac{1}{|\mathfrak{k}'|} \int ds \sim |\mathfrak{k}'|. \tag{39}$$

Wir wollen jetzt nur die unelastischen Stöße betrachten und voraussetzen, daß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung herrscht. Dann ergibt uns die Integration über alle Anfangsgeschwindigkeiten $v \sim \mathfrak{k}$

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k}} \sim \iiint |\mathfrak{k}'| e^{-a v^2} \, dv_x \, dv_y \, dv_z,$$

wo $a = \dfrac{N_m}{2RT}$ ist, oder da $|\mathfrak{k}'| \sim \sqrt{v^2 - \dfrac{2h\nu_{km}}{m}}$

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k}} \sim \int_{\sqrt{\frac{2h\nu_{km}}{m}}}^{\infty} e^{-a v^2} \sqrt{v^2 - \frac{2h\nu_{kw}}{m}} \, v^2 \, dv, \tag{40}$$

da nur solche Elektronen die unelastischen Stöße erleiden können, für welche $v > \sqrt{\dfrac{2h\nu_{km}}{m}}$ ist.

Setzen wir nun in (40):

$$u = \sqrt{v^2 - \frac{2h\nu_{km}}{m}},$$

so erhalten wir:

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k}} \sim e^{-\frac{h\nu_{km}}{kT}} \int_0^\infty e^{-a u^2} u^2 \sqrt{u^2 + \frac{2h\nu_{km}}{m}} \, dv, \tag{41}$$

* Vgl. E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, S. 96, 1928.

oder, wenn wir $\sqrt{a}\ u = w$ einführen

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k}} \sim e^{-\frac{h\nu_{km}}{kT}} \int_0^\infty e^{-w^2} w^2 \sqrt{w^2 + \frac{h\nu_{km}}{kT}}\, dw.$$

Wir setzen jetzt

$$\sqrt{w^2 + \frac{h\nu_{km}}{kT}} = \sqrt{\frac{h\nu_{km}}{kT}},$$

da für große $\frac{h\nu_{km}}{kT}$ der Faktor $e^{-w^2} w^2$ genügend klein ist (vorausgesetzt, daß $T = 6000^0$ und ν_{km} die Frequenzen der Balmerlinien sind).

Die Formel (41) ergibt dann annäherungsweise

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k}} \sim \nu_{km}^{1/2} e^{-\frac{h\nu_{km}}{kT}}. \tag{42}$$

Es interessieren uns nun die Größen

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k} \cdot P\nu_{mk}} \sim \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{km}}{kT}}}{\nu_{km}^{5/2}} \tag{43}$$

welche in die Formel (13) eingehen. Mit genügender Annäherung können wir schreiben:

$$\frac{\varepsilon_{m \to k}}{B_{m \to k} \cdot P\nu_{mk}} \sim \frac{1}{\nu_{mk}^{11/2}}. \tag{44}$$

Das gibt uns die Möglichkeit, aus (13) und (15) zu schließen:

$$\frac{N(x_0)}{N(x_0')} = \left(\frac{\nu'}{\nu}\right)^b. \tag{45}$$

Nehmen wir an, daß für H_α die effektive Atomanzahl $N = 1$ ist, so gibt (45) für verschiedene Balmerlinien folgende Zahlen:

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
$N \sim$	1,0	4,5	7,8	10,5.

Die Beobachtungen geben*:

	H_α	H_β	H_γ	H_δ
$N \sim$	1,0	3,8	13	33.

Es bleibt also noch eine Diskrepanz, welche aber sehr viel kleiner ist, als in der bisherigen Theorie. Es scheint mir, daß dafür in gewissem Maße die von uns benutzte Rechenmethode verantwortlich ist. Im folgenden wird gezeigt, daß vermutlich die strenge Theorie für höhere Glieder der Balmerserie kleinere Wahrscheinlichkeiten $\varepsilon_{1 \to 2}$ liefert, als

* A. Unsöld, ZS. f. Phys. **46**, 779, 1928.

die von uns berechneten. Folglich müssen die entsprechenden N für diese Linien etwas größer sein, was mit Beobachtungen übereinstimmt.

§ 4. Exakte Integration. Die exakte Theorie fordert die Ausrechnung der Störungsmatrixelemente

$$\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}) = \iiint u_k u_m \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1 \iiint e^{i(\mathfrak{k}-\mathfrak{r}',\mathfrak{r})} \left(\frac{1}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}} - \frac{1}{\sqrt{(x-x_1)^2+(y-y_1)^2+(z-z_1)^2}} \right) dx\,dy\,dz.$$

Wir können hier ähnlich wie in § 3 eine Drehung des Koordinatensystems durchführen und dann finden:

$$\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}) = \iiint u_k u_m \, dx_1 \, dy_1 \, dz_1 \iiint e^{i|\mathfrak{k}-\mathfrak{r}'|\zeta} \left(\frac{1}{\sqrt{\xi^2+\eta^2+\zeta^2}} - \frac{1}{\sqrt{(\xi-x_1)^2+(\eta-y_1)^2+(\zeta-z_1)^2}} \right) d\xi\,d\eta\,d\zeta. \tag{46}$$

Wir müssen jetzt zunächst das Integral:

$$J_1 = \int_{-\infty}^{\infty}\int\int\int e^{ik\zeta} \frac{d\xi\,d\eta\,d\zeta}{\sqrt{(\xi-x_1)^2+(\eta-y_1)^2+(\zeta-z_1)^2}}$$

berechnen. Wir haben

$$\int_{-\infty}^{\infty} e^{ik\zeta} \frac{d\zeta}{\sqrt{(\zeta-z_1)^2+\varrho^2}} = \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik(z_1+z)} \frac{dz}{\sqrt{z^2+\varrho^2}} = e^{ikz_1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{ik\varrho t}}{\sqrt{1+t^2}}\, dt$$
$$= i\pi e^{ikz_1} H_0(ik\varrho).$$

Daraus schließen wir, daß

$$J_1 = i\pi e^{ikz_1} \iint_{-\infty}^{\infty} H_0^{(1)}\left(ik\sqrt{(\xi-x_1)^2+(\eta-y_1)^2}\right) d\xi\,d\eta$$
$$= i\pi e^{ikz_1} \iint_{-\infty}^{\infty} H_0^{(1)}\left(ik\sqrt{\xi^2+\eta^2}\right) d\xi\,d\eta$$

oder nach Einführung der Polarkoordinaten u und φ in du/xy-Ebene:

$$J_1 = i \cdot 2\pi^2 e^{ikz_1} \int_0^{\infty} H_0^{(1)}(iku)\, u\, du = -4\pi i e^{ikz}$$

wird, woraus

$$\Phi_{mk}(\mathfrak{r}'\mathfrak{r}) = -4\pi i \iiint u_k u_m (e^{ikz_1}-1)\, dx_1\, dy_1\, dz_1 \tag{47}$$

folgt; der in die angenäherte Theorie eingeführte Ersatz des Klammerausdrucks durch ikz_1 kann nur für kleine z_1 gerechtfertigt sein. Im

allgemeinen kann man sehen, daß, wenn u_m für genügend große Abstände vom Kern nicht verschwindend klein ist, das Integral $\int u_k u_m (e^{ikz_1} - 1) dv$ viel kleiner sein muß als $i \int u_k u_m dv$, denn der Integrand $u_k u_m (e^{ikz_1} - 1)$ erleidet manche neue Vorzeichenänderungen. Für höhere Glieder der Balmerserie muß man also eine Abnahme von η erwarten, was unsere Resultate wesentlich verbessern dürfte.

Schlußbemerkungen. Die hier entwickelte Theorie erklärt im wesentlichen den Unterschied der Resultate von Theorie und Beobachtungen. Bei Konstruktion der Theorie haben wir aber eine wichtige Frage nicht diskutiert. Milnes Theorie bezieht sich nämlich auf die ganze Spektrallinie, während die Unsöldsche Theorie für streng monochromatische Strahlung gilt. Die Schwierigkeit fällt dadurch fort, daß man annimmt, daß für jede Wellenlänge innerhalb einer Spektrallinie die Größe $\frac{\varepsilon_{1 \to 2}}{B_{1 \to 2}}$ einen konstanten Wert hat, was man auch aus quantenmechanischen Gründen erwarten muß und was keine neue Hypothese bedingt. Andernfalls kann man nicht die Theorien von Milne und Unsöld verknüpfen.

Anmerkung bei der Korrektur: Die genaue numerische Ausrechnung des Integrals (41) zeigt eine sehr schwache Abhängigkeit der Zahlen $\frac{N(x_0)}{N(x_0')}$ von der Temperatur. Nach der Theorie sollen also diese Zahlen nicht stark mit der Spektralklasse variieren.

Pulkowo, Sternwarte.

Zur Dynamik der Saiten und Seile.

Zweite Mitteilung*.

Bewegliche Belastungen.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 11. Dezember 1929.)

Mit Benutzung der in der ersten Mitteilung dargelegten Integrationsmethode wird die vertikale Auslenkung eines homogenen Seiles als Funktion des Ortes und der Zeit für den Fall angegeben, daß eine konstante Belastung von endlicher Angriffslänge bzw. eine konstante Einzellast in gleichförmiger Bewegung über das Seil hinwegwandert.

6. Im Hinblick auf ihre praktische Bedeutung dürfen diejenigen Probleme der Seildynamik ein besonderes Interesse beanspruchen, die sich auf **bewegliche**, über das Seil mit vorgegebener Geschwindigkeit hinwegwandernde Belastungen beziehen**. Ein einfaches Beispiel dieser

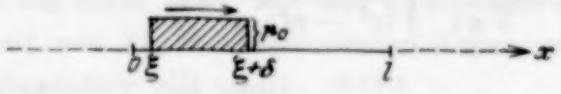


Fig. 1.

Art bietet der in Fig. 1 schematisch zur Darstellung gebrachte Fall, der in Analogie zu (2, 1) durch den Ansatz

$$p(x,t) = \left\{ \begin{array}{ll} 0 \text{ für } & 0 < x < \xi, \\ p_0 \quad " & \xi < x < \xi + \delta, \\ 0 \quad " & \xi + \delta < x < l \end{array} \right\} \tag{6, 1}$$

mit festem p_0 sowie mit

$$\xi + \delta = v_0 t \tag{6, 11}$$

beschrieben wird. Hierbei wird also das Seil zur Zeit $t = 0$ von dem Anfang einer lokal-zeitlich konstanten Lastverteilung von der Angriffslänge δ und dem Betrag p_0 pro Längeneinheit betreten, die sich dann gleichförmig mit der Geschwindigkeit v_0 fortbewegt, so daß ihr Ende den

---

* Fortsetzung der ersten Mitteilung (ZS. f. Phys. **59**, 117, 1929) mit fortlaufender Abschnitts- und Formelnumerierung.

** Die Übertragung der nachstehenden Untersuchung auf andere elastische Systeme (insbesondere auf den technisch wichtigen Fall von Stäben) wird den Gegenstand besonderer Arbeiten bilden.

Seilendpunkt $x = l$ zur Zeit $t = \dfrac{l+\delta}{v_0}$ passiert. Mit Benutzung von (1, 21) läßt sich nun (6, 1) nach Einführung von (6, 11) in der Form

$$p(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-v_0 t+\delta)z}}{z}\, dz - \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-v_0 t)z}}{z}\, dz \qquad (6,2)$$

schreiben, und das zu lösende Problem läuft somit auf die Aufgabe hinaus, dasjenige Integral $w(x,t)$ von (1, 3) mit (6, 2) zu ermitteln, das den beiden Randbedingungen (1, 32) sowie den beiden Anfangsbedingungen (1, 33) genügt.

Setzen wir

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho} \cdot W(x,t), \qquad (6,3)$$

so liefert das lineare Superpositionsprinzip auf Grund der im dritten Abschnitt erhaltenen Ergebnisse sofort den Ansatz

$$W(x,t) = \sum_{n=1}^{6} J_n(x,t) + \sum_{n=1}^{4} J_n^{(\nu)}(x,t), \qquad (6,31)$$

falls zur Abkürzung

$$J_1(x,t) = -\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-v_0 t+\delta)z}}{(c^2 - v_0^2)\cdot z^3}\, dz,$$

$$J_2(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-v_0 t)z}}{(c^2 - v_0^2)\cdot z^3}\, dz,$$

$$J_3(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-v_0 t+\delta)z}}{c^2 - v_0^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0 x}{c}z} - e^{-\frac{v_0 x}{c}z}}{z^3 \cdot \left\{e^{\frac{v_0 l}{c}z} - e^{-\frac{v_0 l}{c}z}\right\}}\, dz,$$

$$J_4(x,t) = -\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(l-v_0 t)z}}{c^2 - v_0^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0 x}{c}z} - e^{-\frac{v_0 x}{c}z}}{z^3 \cdot \left\{e^{\frac{v_0 l}{c}z} - e^{-\frac{v_0 l}{c}z}\right\}}\, dz,$$

$$J_5(x,t) = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(\delta-v_0 t)z}}{c^2 - v_0^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0 (l-x)}{c}z} - e^{-\frac{v_0 (l-x)}{c}z}}{z^3 \cdot \left\{e^{\frac{v_0 l}{c}z} - e^{-\frac{v_0 l}{c}z}\right\}}\, dz,$$

$$J_6(x,t) = -\frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-v_0 tz}}{c^2 - v_0^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0 (l-x)}{c}z} - e^{-\frac{v_0 (l-x)}{c}z}}{z^3 \cdot \left\{e^{\frac{v_0 l}{c}z} - e^{-\frac{v_0 l}{c}z}\right\}}\, dz$$

sowie

$$J_1^{(\nu)}(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{\delta z} \frac{\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu(t;z)}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2) \cdot (\nu^2\pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_2^{(\nu)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu(t;z)}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2) \cdot (\nu^2\pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_3^{(\nu)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{(l+\delta)z} \cdot \frac{(-1)^\nu \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu(t;z)}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2) \cdot (\nu^2\pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)}\, dz,$$

$$J_4^{(\nu)}(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{lz} \cdot \frac{(-1)^\nu \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu(t;z)}{z \cdot (\nu^2\pi^2 + l^2 z^2) \cdot (\nu^2\pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)}\, dz$$

mit

$$g_\nu(t;z) = \frac{2l^2}{c} \cdot \left\{ \nu\pi c \cdot \cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right) - v_0 l z \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right) \right\} \quad (6,\ 32)$$

geschrieben wird.

7. In bezug auf die in (6, 31) auftretenden Integrale ist zunächst zu bemerken, daß bei ihnen allen, wie sich unmittelbar einsehen läßt, die zur Anwendbarkeit von (1, 2) erforderlichen Voraussetzungen sämtlich erfüllt sind. Insbesondere gilt somit

$$J_0(x,t) \equiv 0 \quad \text{für} \quad t \geqq 0 \qquad (7,\ 1)$$

sowie

$$J_1(x,t) = \left\{ \begin{array}{ll} -\dfrac{(x - v_0 t + \delta)^2}{2(c^2 - v_0^2)} & \text{für} \quad x \geqq v_0 t - \delta, \\ 0 & \text{für} \quad x \leqq v_0 t - \delta \end{array} \right\} \qquad (7,\ 2)$$

und

$$J_2(x,t) = \left\{ \begin{array}{ll} \dfrac{(x - v_0 t)^2}{2(c^2 - v_0^2)} & \text{für} \quad x \geqq v_0 t, \\ 0 & \text{für} \quad x \leqq v_0 t, \end{array} \right\} \qquad (7,\ 3)$$

und wenn man die in Analogie zu (1, 1) gebildeten Entwicklungen

$$\frac{e^{\frac{v_0 x}{c} z} - e^{-\frac{v_0 x}{c} z}}{z^3 \cdot \left\{ e^{\frac{v_0 l}{c} z} - e^{-\frac{v_0 l}{c} z} \right\}} = \frac{x}{l} \cdot \frac{1}{z^3} + \frac{v_0^2 x \cdot (x^2 - l^2)}{6 l c^2} \cdot \frac{1}{z} + \cdots$$

$$= -\frac{v_0^2 l^2 \cdot (-1)^\nu \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{\nu^3 \pi^3 c^2} \cdot \frac{1}{z \mp \frac{i\nu\pi c}{l v_0}} + \cdots$$

bzw.

$$\frac{e^{\frac{v_0(l-x)}{c}z}-e^{-\frac{v_0(l-x)}{c}z}}{z^3\cdot\left\{e^{\frac{v_0 l}{c}z}-e^{-\frac{v_0 l}{c}z}\right\}}=\frac{l-x}{l}\cdot\frac{1}{z^3}+\frac{v_0^2\cdot(l-x)\cdot\{(l-x)^2-l^2\}}{6\,l\,c^2}\cdot\frac{1}{z}+\cdots$$

$$=\frac{v_0^2 l^2\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{\nu^3\pi^3 c^3}\cdot\frac{1}{z\mp\frac{i\nu\pi c}{l v_0}}+\cdots$$

berücksichtigt, so ergibt sich auf gleiche Weise

$$J_3(x,t)=\left\{\begin{array}{ll} J_3^*(x,t) & \text{für } t\leqq\dfrac{l+\delta}{v_0},\\ 0 & \text{für } t\geqq\dfrac{l+\delta}{v_0}\end{array}\right\} \tag{7, 4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} J_3^*(x,t)=&\frac{x(l-v_0 t+\delta)^2}{2l(c^2-v_0^2)}+\frac{v_0^2 x(x^2-l^2)}{6\,l\,c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\\ &-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,v_0^2 l^2\cdot(-1)^\nu}{\nu^3\pi^3 c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}\left(t-\frac{l+\delta}{v_0}\right)\right],\end{aligned}\right\} \tag{7, 41}$$

ferner

$$J_4(x,t)=\left\{\begin{array}{ll} J_4^*(x,t) & \text{für } t\leqq\dfrac{l}{v_0},\\ 0 & \text{für } t\geqq\dfrac{l}{v_0}\end{array}\right\} \tag{7, 5}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} J_4^*(x,t)=&-\frac{x\cdot(l-v_0 t)^2}{2l(c^2-v_0^2)}-\frac{v_0^2 x(x^2-l^2)}{6\,l\,c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\\ &+\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,v_0^2 l^2\cdot(-1)^\nu}{\nu^3\pi^3 c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}\left(t-\frac{l}{v_0}\right)\right]\end{aligned}\right\} \tag{7, 51}$$

sowie

$$J_5(x,t)=\left\{\begin{array}{ll} J_5^*(x,t) & \text{für } t\leqq\dfrac{\delta}{v_0},\\ 0 & \text{für } t\geqq\dfrac{\delta}{v_0}\end{array}\right\} \tag{7, 6}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} J_5^*(x,t)=&\frac{(l-x)\cdot(\delta-v_0 t)^2}{2\,l\cdot(c^2-v_0^2)}+\frac{v_0^2(l-x)\cdot\{(l-x)^2-l^2\}}{6\,l\,c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\\ &+\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2\,v_0^2 l^2}{\nu^3\pi^3 c^2\cdot(c^2-v_0^2)}\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]\cdot\end{aligned}\right\} \tag{7, 61}$$

Überdies wird für jedes x und jedes t

$$\left.\begin{aligned}\sum_{\mu=1}^{4} J_\mu^{(\nu)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\nu\pi}{l^3 v_0^3} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right) \cdot J_1^{(\nu)} \\ - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2}{l v_0 c} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right) \cdot J_2^{(\nu)}\end{aligned}\right\} \quad (7,\ 7)$$

mit

$$J_1^{(\nu)} = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{1 - e^{\delta z} + (-1)^\nu \cdot e^{(l+\delta)z} - (-1)^\nu \cdot e^{lz}}{z \cdot \left(z - \frac{i\nu\pi}{l}\right) \cdot \left(z + \frac{i\nu\pi}{l}\right) \cdot \left(z - \frac{i\nu\pi c}{l v_0}\right) \cdot \left(z + \frac{i\nu\pi c}{l v_0}\right)} dz$$

und

$$J_2^{(\nu)} = \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{1 - e^{\delta z} + (-1)^\nu \cdot e^{(l+\delta)z} - (-1)^\nu \cdot e^{lz}}{\left(z - \frac{i\nu\pi}{l}\right) \cdot \left(z + \frac{i\nu\pi}{l}\right) \cdot \left(z - \frac{i\nu\pi c}{l v_0}\right) \cdot \left(z + \frac{i\nu\pi c}{l v_0}\right)} dz,$$

und da der Zähler unter diesen beiden Integralen sowohl für $z = 0$ als auch für $z = \pm \frac{i\nu\pi}{l}$ verschwindet, so können wir uns bei der Auswertung von $J_1^{(\nu)}$ und $J_2^{(\nu)}$ gemäß (1, 2) auf die einfachen Nennernullstellen $z_\nu = \pm \frac{i\nu\pi c}{l v_0}$ $(\nu = 1, 2, 3, \ldots)$ beschränken, für die die gemäß (1, 1) gebildeten Potenzreihenentwicklungen bei $J_1^{(\nu)}$ die Form

$$\frac{l^4 v_0^4}{2\nu^4\pi^4 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \frac{1}{z \mp \frac{i\nu\pi c}{l v_0}} + \cdots$$

sowie bei $J_2^{(\nu)}$ die Form

$$\pm \frac{i l^3 v_0^3}{2\nu^3\pi^3 c \cdot (c^2 - v_0^2)} \cdot \frac{1}{z \mp \frac{i\nu\pi c}{l v_0}} + \cdots$$

annehmen. Demnach ergibt sich sofort

$$J_1^{(\nu)} = \frac{l^4 v_0^4}{\nu^4\pi^4 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi c\delta}{l v_0}\right) + (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu\pi c(l+\delta)}{l v_0}\right] - (-1)^\nu \cdot \cos\left(\frac{\nu\pi c}{v_0}\right)\right\}$$

und

$$J_2^{(\nu)} = \frac{l^3 v_0^3}{\nu^3\pi^3 c (c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{\sin\left(\frac{\nu\pi c\delta}{l v_0}\right) - (-1)^\nu \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c(l+\delta)}{l v_0}\right] + (-1)^\nu \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi c}{v_0}\right)\right\},$$

womit (7, 7) nach einfacher Umformung die für jedes x und jedes t gültige Beziehung

$$\sum_{\mu=1}^{4} J_{\mu}^{(\nu)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2 v_0^3}{\nu^3 \pi^3 c^3 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot F_\nu(t) \qquad (7,8)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} F_\nu(t) = \cos\left(\frac{\nu \pi c}{l} \cdot t\right) - \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{\delta}{v_0}\right)\right] \\ - (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right] + (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l+\delta}{v_0}\right)\right] \end{aligned}\right| \qquad (7,81)$$

liefert. Die Berechnung sämtlicher in (6, 31) auftretenden Integrale ist damit erledigt.

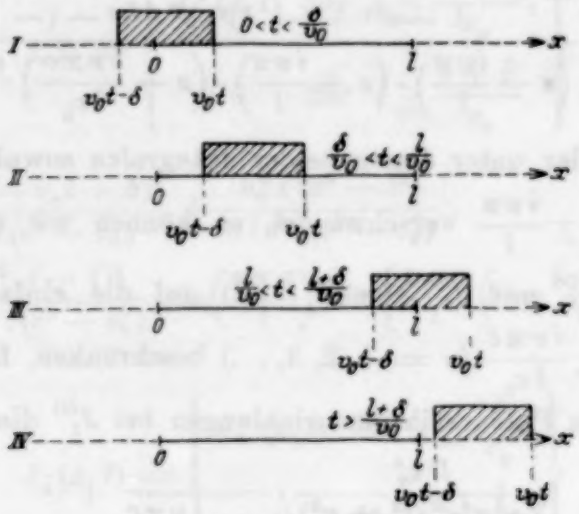


Fig. 2.

8. Durch (7, 4), (7, 5) und (7, 6) wird nun die in Fig. 2 schematisch zur Darstellung gebrachte Zeiteinteilung bedingt, so daß (6, 31) zunächst zu dem Ansatz

$$W(x,t) = \left\{\begin{array}{l} W_1(x,t) \text{ für } 0 \leqq t \leqq \frac{\delta}{v_0}, \\ W_2(x,t) \text{ für } \frac{\delta}{v_0} \leqq t \leqq \frac{l}{v_0}, \\ W_3(x,t) \text{ für } \frac{l}{v_0} \leqq t \leqq \frac{l+\delta}{v_0}, \\ W_4(x,t) \text{ für } t \geqq \frac{l+\delta}{v_0} \end{array}\right\} \qquad (8,1)$$

führt. Weiter ergibt sich dann mit Benutzung der im vorhergehenden Abschnitt gewonnenen Relationen erstens

$$W_1(x,t) = W_1^{(1)}(x,t) + W_1^{(0)}(x,t) \qquad (8,2)$$

mit

$$W_1^{(1)}(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x \,.\, v_0 t}{l \,.\, (c^2 - v_0^2)}\left(l - \dfrac{v_0 t}{2}\right) - \dfrac{x^2}{2\,(c^2 - v_0^2)} \text{ für } 0 \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x) \,.\, v_0^2 t^2}{2\,l \,.\, (c^2 - v_0^2)} \text{ für } v_0 t \leqq x \leqq l \end{cases} \tag{8, 21}$$

und

$$\left.\begin{aligned} W_1^{(0)}(x,t) = &- \frac{v_0^2 x (l-x)(2l-x)}{6\,l\,c^2\,(c^2 - v_0^2)} \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2 v_0^2}{\nu^3 \pi^3 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \cos\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right); \end{aligned}\right\} \tag{8, 22}$$

zweitens

$$W_2(x,t) = W_2^{(1)}(x,t) + W_2^{(0)}(x,t) \tag{8, 3}$$

mit

$$W_2^{(1)}(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x\,\delta}{l\,(c^2 - v_0^2)}\left(l - v_0 t + \dfrac{\delta}{2}\right) \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq v_0 t - \delta, \\ \dfrac{x\,\delta}{l\,(c^2 - v_0^2)}\left(l - v_0 t + \dfrac{\delta}{2}\right) - \dfrac{(x - v_0 t + \delta)^2}{2\,(c^2 - v_0^2)} \\ \qquad\qquad \text{für } v_0 t - \delta \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x)\,\delta}{l\,(c^2 - v_0^2)}\left(v_0 t - \dfrac{\delta}{2}\right) \text{ für } v_0 t \leqq x \leqq l \end{cases} \tag{8, 31}$$

und

$$\left.\begin{aligned} W_2^{(0)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} &\frac{2\,l^2 v_0^2}{\nu^3 \pi^3 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \left\{\cos\left(\frac{\nu \pi c}{l} t\right)\right. \\ &\left. - \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{\delta}{v_0}\right)\right]\right\}; \end{aligned}\right\} \tag{8, 32}$$

drittens

$$W_3(x,t) = W_3^{(1)}(x,t) + W_3^{(0)}(x,t) \tag{8, 4}$$

mit

$$W_3^{(1)}(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x\,(l - v_0 t + \delta)^2}{2\,l\,(c^2 - v_0^2)} \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq v_0 t - \delta, \\ \dfrac{x\,(l - v_0 t + \delta)^2}{2\,l \,.\, (c^2 - v_0^2)} - \dfrac{(x - v_0 t + \delta)^2}{2\,(c^2 - v_0^2)} \\ \qquad\qquad \text{für } v_0 t - \delta \leqq x \leqq l \end{cases} \tag{8, 41}$$

und

$$\left.\begin{aligned} W_3^{(0)}(x,t) = &- \frac{v_0^2 x (l^2 - x^2)}{6\,l\,c^2\,(c^2 - v_0^2)} \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2 v_0^2}{\nu^3 \pi^3 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \left\{\cos\left(\frac{\nu \pi c}{l} t\right)\right. \\ &\left. - \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{\delta}{v_0}\right)\right] - (-1)^{\nu} \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right]\right\}; \end{aligned}\right\} \tag{8, 42}$$

viertens schließlich wird mit Benutzung von (7, 81)

$$W_4(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^3 v_0^2}{\nu^3 \pi^3 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot F_\nu(t) \quad \text{für } 0 \leqq x \leqq l, \quad (8,5)$$

womit die vollständige, allen einschlägigen Rand-, Übergangs- und Anfangsbedingungen genügende Lösung des zu Beginn des sechsten Abschnitts formulierten dynamischen Problems gefunden ist.

Die vorstehenden Relationen lassen sich etwas übersichtlicher schreiben, wenn man die der jeweiligen Laststellung zugeordnete rein statische Seilauslenkung

$$\overline{w}(x,t) = \frac{p_0}{\varrho} \cdot \overline{W}(x,t) \quad (8,6)$$

mit

$$\overline{W}(x,t) = \begin{cases} \overline{W}_1(x,t) & \text{für} \quad 0 \leqq t \leqq \dfrac{\delta}{v_0}, \\ \overline{W}_2(x,t) & \text{für} \quad \dfrac{\delta}{v_0} \leqq t \leqq \dfrac{l}{v_0}, \\ \overline{W}_3(x,t) & \text{für} \quad \dfrac{l}{v_0} \leqq t \leqq \dfrac{l+\delta}{v_0}, \\ 0 & \text{für} \quad t \geqq \dfrac{l+\delta}{v_0} \end{cases} \quad (8,61)$$

einführt. Um diese zu erhalten, hat man, wie Fig. 2 zu entnehmen ist, in (2, 4)

für $\overline{W}_1(x,t)$: ξ durch 0 und δ durch $v_0 t$,

für $\overline{W}_2(x,t)$: ξ durch $v_0 t - \delta$,

für $\overline{W}_3(x,t)$: ξ durch $v_0 t - \delta$ und δ durch $l - v_0 t + \delta$

zu ersetzen, was unter Beachtung von (2, 3)

$$\overline{W}_1(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x \cdot v_0 t}{l \cdot c^2}\left(l - \dfrac{v_0 t}{2}\right) - \dfrac{x^2}{2c^2} & \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x) \cdot v_0^2 t^2}{2 l c^2} & \text{für} \quad v_0 t \leqq x \leqq l, \end{cases} \quad (8,71)$$

ferner

$$\overline{W}_2(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x\delta}{lc^2}\left(l - v_0 t + \dfrac{\delta}{2}\right) & \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq v_0 t - \delta, \\ \dfrac{x\delta}{lc^2}\left(l - v_0 t + \dfrac{\delta}{2}\right) - \dfrac{(x - v_0 t + \delta)^2}{2c^2} & \text{für} \quad v_0 t - \delta \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x)\delta}{lc^2}\left(v_0 t - \dfrac{\delta}{2}\right) & \text{für} \quad v_0 t \leqq x \leqq l \end{cases} \quad (8,72)$$

sowie

$$\overline{W}_3(x,t) = \begin{cases} \dfrac{x(l-v_0t+\delta)^2}{2lc^2} & \text{für } 0 \leqq x \leqq v_0t-\delta, \\ \dfrac{x(l-v_0t+\delta)^2}{2lc^2} - \dfrac{(x-v_0t+\delta)^2}{2c^2} & \\ & \text{für } v_0t-\delta \leqq x \leqq l \end{cases} \tag{8,73}$$

liefert. Dann nimmt z. B. (8, 21) die Form

$$W_1^{(1)}(x,t) = \frac{c^2}{c^2-v_0^2}\cdot\overline{W}_1(x,t) = \left(1+\frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot\overline{W}_1(x,t)$$

an, und (8, 1) läßt sich zu

$$W(x,t) = \left(1+\frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot\overline{W}(x,t) + W_0(x,t) \tag{8,8}$$

mit

$$W_0(x,t) = \begin{cases} W_1^{(0)}(x,t) & \text{für } 0 \leqq t \leqq \dfrac{\delta}{v_0}, \\ W_2^{(0)}(x,t) & \text{für } \dfrac{\delta}{v_0} \leqq t \leqq \dfrac{l}{v_0}, \\ W_3^{(0)}(x,t) & \text{für } \dfrac{l}{v_0} \leqq t \leqq \dfrac{l+\delta}{v_0}, \\ W_4^{(0)}(x,t) = W_4(x,t) & \text{für } t \geqq \dfrac{l+\delta}{v_0} \end{cases} \tag{8,81}$$

zusammenfassen.

9. Zu einer anderen, den dynamischen Bedingungen besser angepaßten Form der Lösung führt die folgende Überlegung. Uns der Einfachheit halber auf den ersten der vier in Fig. 2 dargestellten Abschnitte des ins Auge gefaßten Bewegungsvorgangs beschränkend, ersetzen wir die stetige Bewegung durch ein sprunghaftes Vorrücken der betrachteten Lastverteilung, wie es durch den Ansatz

$$p_1^{(m)}(x,s) = \begin{cases} p_1^{(0)}(x) & \text{für } 0 = s_0 < s < s_1, \\ p_1^{(1)}(x) & \text{für } s_1 < s < s_2, \\ p_1^{(2)}(x) & \text{für } s_2 < s < s_3, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots & \\ p_1^{(m-1)}(x) & \text{für } s_{m-1} < s < s_m, \\ p_1^{(m)}(x) & \text{für } s > s_m = t < \dfrac{\delta}{v_0} \end{cases} \tag{9,1}$$

mit

$$p_1^{(\mu)}(x) = \begin{cases} p_0 & \text{für } 0 < x < v_0 s_\mu \\ 0 & \text{für } v_0 s_\mu < x < l \end{cases} \quad (\mu = 0, 1, 2, \cdots, m) \tag{9,11}$$

beschrieben wird. Wegen (1, 21) läßt sich (9, 1) durch

$$\left.\begin{aligned} p_1^{(m)}(x,s) = \sum_{\mu=1}^{m} \frac{p_1^{(\mu-1)}(x)}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(s-s_{\mu-1})\zeta}}{\zeta}\, d\zeta - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(s-s_\mu)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta \right\} \\ + \frac{p_1^{(m)}(x)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(s-s_m)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta \end{aligned}\right\} \quad (9,2)$$

und (9, 11) durch

$$p_1^{(\mu)}(x) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{xz}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x-v_0 s_\mu)z}}{z}\, dz \right\} \quad (9,21)$$

wiedergeben, und wenn man (9, 2) nach Einführung von (9, 21) mit (4, 2) vergleicht, so liefert (4, 6) unter Beachtung von (4, 61) und (4, 5) als zugehörige Lösung für $s = t$ den Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} w_1^{(m)}(x,t) = -\frac{p_0}{\varrho} \cdot \sum_{\mu=1}^{m} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2}{\nu^3\pi^3 c^2} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 s_{\mu-1}}{l}\right) \right\} \\ \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot f_\nu^{(\mu)}(t) \end{aligned}\right\} \quad (9,3)$$

mit

$$f_\nu^{(\mu)}(t) = \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_{\mu-1})\right] - \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - s_\mu)\right].$$

Dem ersten Mittelwertsatz der Differentialrechnung zufolge wird aber

$$f_\nu^{(\mu)}(t) = -\frac{\nu\pi c}{l}(s_\mu - s_{\mu-1}) \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t - \sigma_\mu)\right],$$

unter $s = \sigma_\mu$ eine dem Intervall $s_{\mu-1} < s < s_\mu$ angehörende Stelle verstanden, womit dann (9, 3) nach Ausführung des Grenzübergangs* $m \to \infty$ und $|s_\mu - s_{\mu-1}| \to 0$ (für jedes μ) die Relation

$$w_1(x,t) = \lim w_1^{(m)}(x,t) = \frac{p_0}{\varrho} \cdot W_1(x,t) \quad (9,4)$$

mit

$$\left.\begin{aligned} W_1(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{2l}{\nu^2\pi^2 c} \left\{ 1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 s}{l}\right) \right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \\ \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-s)\right] ds \end{aligned}\right\} \quad (9,41)$$

---

* Wegen der gleichmäßigen Konvergenz der in (9, 3) auftretenden Reihe darf dieser Grenzübergang gliedweise vollzogen werden.

ergibt, wofür sich wegen

$$\int_0^t \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 s}{l}\right)\right\} \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-s)\right] ds$$

$$= \frac{l}{\nu\pi c(c^2 - v_0^2)} \left\{c^2 \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 t}{l}\right)\right] - v_0^2 \cdot \left[1 - \cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right)\right]\right\}$$

auch

$$\left.\begin{aligned} W_1(x,t) = &\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^3}{\nu^3\pi^3(c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 t}{l}\right)\right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \\ &- \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^3 v_0^2}{\nu^3\pi^3 c^2(c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right)\right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \end{aligned}\right\} \quad (9,42)$$

schreiben läßt*.

Durch (9, 4) mit (9, 41) erscheint die momentane Auslenkung der Seilpunkte durch die kontinuierliche Folge von Impulsen bedingt, die dem Seil seitens der sich bewegenden Last von $s = 0$ bis zum Zeitpunkt $s = t$ mitgeteilt worden ist. Denn um die Wirkung eines auf das Seil im Zeitpunkt $s < \delta/v_0$ längs des Seilabschnitts $0 \leqq x \leqq v_0 s$ übertragenen Impulses vom Betrage P_0 zu untersuchen, haben wir

$$p_s^{(\sigma)}(x,t) = \begin{cases} 0 \text{ für } t < s, \\ p_1^{(s)}(x) \text{ für } s < t < s + \sigma, \\ 0 \text{ für } t > s + \sigma \end{cases}$$

oder

$$p_s^{(\sigma)}(x,t) = \frac{p_1^{(s)}(x)}{2\pi i} \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-s)\zeta}}{\zeta} d\zeta - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t-s-\sigma)\zeta}}{\zeta} d\zeta \right\} \quad (9,5)$$

mit

$$p_1^{(s)}(x) = \begin{cases} \frac{P_0}{\sigma} \text{ für } 0 < x < v_0 s, \\ 0 \quad \text{für } v_0 s < x < l \end{cases}$$

---

* Die Übereinstimmung von (9, 42) mit der zuvor erhaltenen Beziehung (8, 2) ergibt sich sofort aus der leicht zu bestätigenden Richtigkeit der beiden Reihenentwicklungen

$$W_1^{(1)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^3}{\nu^3\pi^3(c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 t}{l}\right)\right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)$$

und

$$\frac{v_0^2 x(l-x)(2l-x)}{6lc^2(c^2 - v_0^2)} = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^3 v_0^2}{\nu^3\pi^3 c^2(c^2 - v_0^2)} \cdot \left\{1 - \cos\left(\frac{\nu\pi c t}{l}\right)\right\} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right),$$

wobei natürlich die linken Seiten in bekannter Weise als ungerade periodische Funktionen von x mit der Periode $2l$ über ihr ursprüngliches Definitionsgebiet $0 \leqq x \leqq l$ hinaus fortgesetzt zu denken sind.

oder

$$p_1^{(\sigma)}(x) = \frac{P_0}{2\pi i \sigma}\left\{\int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{xz}}{z}\,dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-v_0 s)z}}{z}\,dz\right\} \tag{9,51}$$

zu setzen† und in der zugehörigen Lösung $w_s^{(\sigma)}(x,t)$ den Grenzübergang $\sigma \to 0$ zu vollziehen. Dies führt auf Grund der Darlegungen des vierten Abschnitts für $t \geqq s$ zu dem Ergebnis

$$w_1^{(s)}(x,t) = \lim_{\sigma \to 0} w_s^{(\sigma)}(x,t) = \frac{P_0}{\varrho}\cdot W_1^{(s)}(x,t) \tag{9,6}$$

mit

$$W_1^{(s)}(x,t) = -\lim_{\sigma\to 0}\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^2}{\nu^3\pi^3 c^2}\left\{1-\cos\left(\frac{\nu\pi v_0 s}{l}\right)\right\}$$
$$\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\frac{\cos\left[\frac{\nu\pi c\,(t-s)}{l}\right]-\cos\left[\frac{\nu\pi c\,(t-s-\sigma)}{l}\right]}{\sigma}$$

oder (unter Beachtung der gleichmäßigen Konvergenz der Reihe)

$$\left.\begin{aligned} W_1^{(s)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l}{\nu^2\pi^2 c}&\left\{1-\cos\left(\frac{\nu\pi v_0 s}{l}\right)\right\} \\ &\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}\,(t-s)\right], \end{aligned}\right\} \tag{9,61}$$

womit die Behauptung bewiesen ist.

10. Um nunmehr den im achten Abschnitt notierten Ergebnissen die Auslenkung $w^*(x,t)$ für den Fall einer längs des Seiles mit der Geschwindigkeit v_0 hinwegwandernden Einzellast vom Betrage P_0 zu entnehmen, haben wir darin p_0 durch P_0/δ zu ersetzen und den Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen. Mit

$$w^*(x,t) = \frac{P_0}{\varrho}\cdot W^*(x,t) \tag{10,1}$$

liefert dies gemäß (8, 1)

$$W^*(x,t) = \left\{\begin{array}{l} W_2^*(x,t) \quad \text{für} \quad 0 \leqq t \leqq \dfrac{l}{v_0}, \\ W_4^*(x,t) \quad \text{für} \quad t \geqq \dfrac{l}{v_0}, \end{array}\right\} \tag{10,2}$$

falls

$$W_2^*(x,t) = \lim_{\delta\to 0}\frac{W_2(x,t)}{\delta}$$

† Eine naheliegende Verallgemeinerung dieses Vorgehens ist für die Theorie der Saiteninstrumente von Wichtigkeit, worauf in späteren Teilen dieser Arbeitsreihe ausführlich eingegangen werden soll.

oder wegen (8, 3), (8, 31) und (8, 32)

$$W_2^*(x,t) = W_2^{*(1)}(x,t) + W_2^{*(0)}(x,t) \tag{10,3}$$

mit

$$W_2^{*(1)}(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{x\,.\,(l - v_0 t)}{l\,.\,(c^2 - v_0^2)} \text{ für } 0 \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x)\,.\,v_0 t}{l\,.\,(c^2 - v_0^2)} \text{ für } v_0 t \leqq x \leqq l \end{array} \right\} \tag{10,31}$$

und

$$W_2^{*(0)}(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0}{\nu^2 \pi^2 c\,(c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right) \tag{10,32}$$

sowie ebenso

$$W_4^*(x,t) = \lim_{\delta \to 0} \frac{W_4(x,t)}{\delta}$$

oder wegen (8, 5) mit (7, 81)

$$W_4^*(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0}{\nu^2 \pi^2 c\,(c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot F_\nu^*(t) \tag{10,4}$$

mit

$$F_\nu^*(t) = \sin\left(\frac{\nu \pi c}{l} t\right) - (-1)^\nu \cdot \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right] \tag{10,41}$$

gesetzt wird.

Führen wir zwecks übersichtlicherer Formulierung der vorstehenden Relationen in Analogie zu (8, 6) und (8, 61) die der jeweiligen Laststellung entsprechende statische Seilauslenkung durch den Ansatz

$$\overline{w}^*(x,t) = \frac{P_0}{\varrho} \cdot \overline{W}^*(x,t) \tag{10,5}$$

mit

$$\overline{W}^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{ll} \overline{W}_2^*(x,t) & \text{für } 0 \leqq t \leqq \dfrac{l}{v_0}, \\ 0 & \text{für } t \geqq \dfrac{l}{v_0} \end{array} \right. \tag{10,51}$$

ein, so wird wegen (8, 72)

$$\overline{W}_2^*(x,t) = \lim_{\delta \to 0} \frac{\overline{W}_2(x,t)}{\delta} = \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{x\,.\,(l - v_0 t)}{l c^2} \text{ für } 0 \leqq x \leqq v_0 t, \\ \dfrac{(l-x)\,.\,v_0 t}{l c^2} \text{ für } v_0 t \leqq x \leqq l, \end{array} \right\} \tag{10,52}$$

so daß wir in Analogie zu (8, 8)

$$W^*(x,t) = \left(1 + \frac{v_0^2}{c^2 - v_0^2}\right) \cdot \overline{W}^*(x,t) + W_0^*(x,t) \tag{10,6}$$

mit

$$W_0^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} W_2^{*(0)}(x,t) \text{ für } 0 \leq t \leq \dfrac{l}{v_0}, \\ W_4^{*(0)}(x,t) = W_4^*(x,t) \text{ für } t \geq \dfrac{l}{v_0} \end{array} \right\} \quad (10,61)$$

schreiben können.

Um schließlich die in (10, 1) verzeichnete momentane Seilauslenkung $w^*(x,t)$ als Superposition einer kontinuierlichen Folge von Impulswirkungen darzustellen, berechnen wir zunächst die Wirkung eines Einzelimpulses vom Betrage P_0^*, der dem Seil an der Stelle $x = v_0 s$ mit $0 < v_0 s < l$ zum Zeitpunkt $t = s$ mitgeteilt wird. Dies liefert gemäß (4, 7) und (4, 72) für $t \geq s$

$$w^{*(s)}(x,t) = \frac{P_0^*}{\varrho} \cdot W_2^{*(s)}(x,t) \quad (10,7)$$

mit

$$W_2^{*(s)}(x,t) = -\lim_{\sigma \to 0} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l}{\nu^2 \pi^2 c^2} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi v_0 s}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \frac{\cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right] - \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s-\sigma)\right]}{\sigma}$$

oder

$$W_2^{*(s)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2}{\nu \pi c} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi v_0 s}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right] \cdot \quad (10,71)$$

Hierdurch werden wir offenbar zu dem zunächst als rein formal anzusehenden Ansatz

$$W^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^t \frac{2}{\nu \pi c} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi v_0 s}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \\ \qquad \cdot \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right] ds \text{ für } 0 \leq t \leq \frac{l}{v_0}, \\ \sum_{\nu=1}^{\infty} \int_0^{l/v_0} \frac{2}{\nu \pi c} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi v_0 s}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \\ \qquad \cdot \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t-s)\right] ds \text{ für } t \geq \frac{l}{v_0} \end{array} \right\} \quad (10,8)$$

geführt, der sich dann leicht auf direktem Wege dadurch verifizieren läßt, daß man in Analogie zu den im neunten Abschnitt angestellten Überlegungen den kontinuierlichen Bewegungsvorgang als Grenzfall eines

sprunghaften Vorrückens der Einzellast P_0 auffaßt. Nach Ausführung der Integrationen liefert (10, 8) mit Benutzung von (10, 2)

$$\left.\begin{aligned} W_2^*(x,t) = &\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l}{\nu^2\pi^2(c^2-v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi v_0 t}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \\ &- \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2lv_0}{\nu^2\pi^2 c(c^2-v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right), \end{aligned}\right\} \quad (10,9)$$

während (10, 4) mit (10, 41) ungeändert Gültigkeit behält. Die Übereinstimmung von (10, 9) mit (10, 3) nach Einführung von (10, 31) und (10, 32) ergibt sich aus der leicht als richtig zu erweisenden Relation

$$W_2^{*(1)}(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l}{\nu^2\pi^2(c^2-v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi v_0 t}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right), \quad (10,91)$$

in der wieder $W_2^{*(1)}(x,t)$ als ungerade periodische Funktion von x mit der Periode $2l$ über das ursprüngliche Definitionsgebiet $0 < x \leq l$ hinaus fortgesetzt zu denken ist.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Dezember 1929.

Bemerkung zu „Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie“ von Wilhelm Krottmayer in Wien.

Von **Leigh Page** in New Haven.

(Eingegangen am 13. November 1929.)

In einer vor kurzem in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit* will W. Krottmayer gezeigt haben, daß die spezielle Relativitätstheorie nicht zum Fresnelschen Mitführungskoeffizienten für Licht führt, das durch ein relativ zum Inertialsystem des Beobachters bewegtes Medium hindurchgeht. Da seine Schlußweise auf einer falschen Auffassung der Relativitätstheorie beruht, scheint es wünschenswert, auf den Punkt hinzuweisen, an dem seine Beweisführung falsch ist. Seine Ableitung beruht darauf, daß er in der Lorentztransformation c durch c/n ersetzt, wenn er es mit Licht zu tun hat, das ein Medium mit dem Brechungsindex n durchläuft, und an Stelle von c, c/n zu einer Invarianten dieser Transformation macht. Dies ist aber in der speziellen Relativitätstheorie gar nicht der Fall, die einzig und allein der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum denselben Wert für alle Inertialsysteme verleiht. Selbst als eine Hypothese ad hoc ist die Krottmayersche Annahme unzulässig, denn wenn sich zwei Medien mit den verschiedenen Brechungsindizes n_1 und n_2 in einem System S' befinden, so hätten wir zwei verschiedene Transformationsreihen zwischen Intervallen in S' und in irgendeinem andern System S, und eine eindeutige Bestimmung von Entfernung oder Zeit wäre unmöglich.

New Haven (Conn.), Sloane Physics Laboratory, Yale University.

* W. Krottmayer, ZS. f. Phys. **56**, 288, 1929.

Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron.

Von **H. Greinacher** in Bern.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 7. Januar 1930.)

Es wird versucht, auf dem von R. Fürth angegebenen Wege, jedoch unter Annahme einer anderen Elektronenstruktur, einen Wert für das Massenverhältnis von Proton und Elektron zu berechnen. Für die Ladungsdichte des räumlich unbegrenzten Elektrons wird statt des exponentiellen Ansatzes ein Potenzansatz gemacht und die Rechnung für beliebige Exponenten durchgeführt. Es ergibt sich allgemein ein kleinerer Wert für das Massenverhältnis (μ), der sich indessen mit wachsenden Exponenten asymptotisch dem von Fürth berechneten nähert. Letzterer hat somit im Rahmen eines Potenzgesetzes den Charakter eines Grenzwertes. Seine Bedeutung würde noch eine allgemeinere sein, falls es zu zeigen gelänge, daß er unter allen überhaupt möglichen Ladungsverteilungen einen Höchstwert darstellt. Er kann indessen schon auf Grund der vorliegenden Rechnung als Extremwert für ein punktförmig zusammengedrängtes Elektron aufgefaßt werden. Zum Schluß wird noch darauf hingewiesen, daß man in Wirklichkeit mit unendlich vielerlei Elektronen praktisch zu demselben Resultat gelangt. Vorausgesetzt ist nur, daß der Exponent genügend groß (über 100) genommen wird. Die Unterschiede sind zu klein, als daß man eine deutliche Abweichung von dem experimentell leider nur mäßig genau bekannten Wert feststellen könnte.

Vor kurzem hat R. Fürth* auf Grund der Anschauung, daß Protonen und Elektronen zu Neutronen (Lichtquanten) zusammentreten können, einen Weg zur Berechnung des Massenverhältnisses von Proton und Elektron angegeben. In bemerkenswerter Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Werten 1846 ± 2 (aus Ablenkungsversuchen) und 1838 ± 1 (spektroskopisch) wurde hierfür die Zahl $1838{,}2 \pm 1{,}4$ gefunden. Die zur Berechnung nötigen Beziehungen wurden in gleicher Weise aus der auf das Neutron angewandten Heisenbergschen Unschärferelation und einer Energiebeziehung abgeleitet. Der Betrachtung wurde ferner ein Elektron bzw. Proton von rein elektrostatischer Energie zugrunde gelegt, für welches der Energieansatz

$$E = \frac{e^2}{k r_e} \tag{1}$$

gilt, wo r_e den Teilchenradius bedeutet und k eine Konstante ist, die von der Ladungsverteilung des Elementarteilchens abhängt. Für den Fall eines Kügelchens mit Oberflächenladung ist k bekanntlich 2, für ein solches mit homogener Volumenladung berechnet sich k zu $\frac{5}{3}$.

---

* R. Fürth, ZS. f. Phys. **57**, 429, 1929; Phys. ZS. **30**, 895, 1929.

Fürth gelangt nun auf Grund der oben erwähnten Vorstellungen zu folgender Beziehung für das Verhältnis μ der Massen*:

$$\mu = kz - 2, \tag{2}$$

wo z die dimensionslose Größe $z = \frac{hc}{e^2} = 862{,}64 \pm 0{,}68$ bedeutet. Es kommt für die Berechnung also alles darauf hinaus, den richtigen Wert für k zu finden. Dazu wäre sowohl die Ladungsverteilung als nach (1) auch die Kenntnis des Elektronenradius nötig. Fürth macht hierzu folgende Annahmen.

1. Räumlich unbegrenzte Ladungsverteilung im Sinne einer Schrödingerschen Ladungswolke.

2. Kugelsymmetrische Ladungsverteilung nach dem Ansatz

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{x}{r_0}}. \tag{3}$$

x Abstand vom Mittelpunkt, ϱ_0 Ladungsdichte im Mittelpunkt, r_0 eine die Abklingung bestimmende Konstante. Der Ansatz entspricht einer Elektronenstruktur, wie sie der niedrigsten Quantenbahn im H-Atom zukommt.

3. Der Elektronenradius ist zu definieren durch das Ladungsmoment des Elektrons. Und zwar soll er gleich dem eines Oberflächenelektrons mit demselben Moment sein, d. h.

$$e r_e = \int_0^\infty \varrho \,.\, 4\pi x^2 dx \,.\, x. \tag{4}$$

Beachtet man, daß

$$e = \int_0^\infty \varrho \,.\, 4\pi x^2 dx \tag{5}$$

sein muß, so findet man

$$r_e = 3 r_0. \tag{6}$$

Also

$$\varrho = \varrho_0 e^{-\frac{3x}{r_e}}. \tag{7}$$

Zur Berechnung von k ist jetzt nur noch die Gesamtenergie des elektrostatischen Feldes der Elektronenladung zu berechnen und gleich $\frac{e^2}{k r_e}$

---

* Exakt lautet die Lösung

$$\mu = \frac{kz - 2 + \sqrt{(kz-2)^2 - 4}}{2}$$

oder in zweiter Näherung

$$\mu = kz - 2 + \frac{1}{kz - 2}.$$

Da aber das zweite Glied bereits nur eine Korrektion zweiter Ordnung bedeutet, gibt schon das erste Glied das Resultat mit jeder wünschenswerten Genauigkeit wieder.

zu setzen. Da die Ladung, die in einer Kugel vom beliebigen Radius r eingeschlossen ist,

$$e_r = \int_0^r \varrho \cdot 4\pi x^2 dx \tag{8}$$

beträgt, läßt sich die Feldstärke $\mathfrak{E}_r$ berechnen zu

$$\mathfrak{E}_r = \frac{e_r}{r^2} \tag{9}$$

und daher auch die Feldenergie

$$E = \int_0^\infty \frac{\mathfrak{E}_r^2}{8\pi} \cdot 4\pi r^2 dr. \tag{10}$$

Dies ergibt nach dem Ansatz (7), (8) und (9) $k = \frac{32}{15}$ und damit den erwähnten Wert $\mu = 1838$.

So bemerkenswert nun die Übereinstimmung des berechneten mit dem experimentellen Wert ist, so erhebt sich bei den von Willkür nicht ganz freien Annahmen doch die Frage, ob nicht unter anderen Voraussetzungen dasselbe Resultat zu erzielen wäre. Die Beantwortung der Frage in dieser allgemeinen Form möchte ich hier dahingestellt sein lassen. Jedoch sei im folgenden ein Versuch gemacht, um auf derselben Grundlage, aber einer modifizierten Annahme über die Ladungsverteilung zum selben Resultat zu gelangen. Es soll also namentlich wieder ein räumlich unbegrenztes Elektron mit rein elektrostatischer Energie angenommen werden. Dann muß auch wieder ein Elektronenradius definiert werden, und zwar sei die von Fürth vorgeschlagene Definition beibehalten, obschon auch andere Möglichkeiten vorliegen.

Vor allem könnte der Elektronenradius z. B. durch den Verlauf der Feldstärke definiert werden. Wie leicht einzusehen und wie es auch für den speziellen Ansatz von Fürth zutrifft, hat die Feldstärke für ein bestimmtes r einen Maximalwert. Wenn man diesen ausgezeichneten Wert mit dem Elektronenradius identifizierte, so stünde man offenbar in Übereinstimmung mit den Verhältnissen bei den klassischen Elektronenvorstellungen. Sowohl beim Elektron mit Oberflächen- als mit homogener Volumenladung hat die Feldstärke an der Begrenzung ihren größten Wert. Für den Elektronenradius würde sich im obigen Falle allerdings ein ganz anderes Resultat ergeben und dementsprechend auch für μ, falls man an dem Ansatz (7) festhalten wollte.

Benutzt man andererseits die Momentendefinition, so setzt man sich in einen gewissen Widerspruch mit der gewöhnlichen des klassischen

Elektrons. Beim Hohlkugel- (Oberflächen-) Elektron stimmt sie zwar, nicht aber beim Vollkugelelektron. Bezeichnet man die beiden klassischen Radien mit R_e und R'_e, die entsprechenden Momentenradien mit r_e und r'_e, so ist zwar $r_e = R_e$, aber (nach Rechnung) $r'_e = \frac{3}{4} R'_e$. Nach der elektromagnetischen Theorie (siehe etwa Abraham-Föppl, Theorie der Elektrizität 1920, Bd. II, S. 171) ist ferner das Verhältnis $R'_e : R_e = \frac{6}{5}$. Dies ergäbe für $r'_e : r_e = \frac{9}{10}$. Die Momentendefinition führt also bei beiden klassischen Elektronen zwar angenähert, aber nicht genau zum gleichen Werte. Dies ist indessen, da der elektrodynamischen Theorie keine rein elektrostatische Energie des Elektrons zugrunde liegt, auch kaum zu erwarten.

Trotz allen diesen Erwägungen soll nun im folgenden an der statischen Definition des Elektronenradius festgehalten werden. Als Ansatz für die Ladungsverteilung liegt es nahe, irgendein Potenzgesetz von der Form

$$\varrho = \frac{\varrho'}{(a+x)^n} \tag{11}$$

zugrunde zu legen, wobei $n > 4$ sein muß, da sonst das elektrische Ladungsmoment nach (4) unendlich groß würde. Die Konstante a ist notwendig, damit das Feld für $x = 0$ endlich bleibt. Welche Potenz gewählt werden muß, konnte durch Probieren zunächst nicht herausgefunden werden. Es mußte daher zur Lösung dieser Frage der allgemeine Ausdruck für k (n beliebig) ausgerechnet werden. Es ergaben sich folgende Resultate:

$$\left.\begin{aligned} e &= \int_0^\infty \frac{\varrho'}{(a+x)^n} 4\pi x^2 \, dx \\ &= \frac{8\pi\varrho'}{(n-1)(n-2)(n-3)a^{n-3}} \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

und

$$\left.\begin{aligned} e_r &= \int_0^r \frac{\varrho'}{(a+x)^n} 4\pi x^2 \, dx \\ &= e\left(1 - \frac{1 + \binom{n-1}{1} q + \binom{n-1}{2} q^2}{(1+q)^{n-1}}\right), \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo zur Abkürzung $\frac{r}{a} = q$ gesetzt ist.

Der Elektronenradius wurde gefunden aus

$$e r_e = \int_0^\infty \frac{\varrho'}{(a+x)^n} 4\pi x^3 \, dx$$

unter Berücksichtigung von (12) zu

$$r_e = \frac{3a}{n-4}. \tag{14}$$

Die Energie E war zu berechnen aus (9), (10) und (13), d. h. aus

$$E = \frac{1}{2}\int_0^\infty \frac{e_r^2}{r^2}\,dr, \tag{15}$$

oder, da

$$\frac{dr}{r^2} = \frac{dq}{aq^2},$$

aus

$$E = \frac{e^2}{2a}\int_0^\infty \frac{dq}{q^2}\left(1 - \frac{1 + \binom{n-1}{1}q + \binom{n-1}{2}q^2}{(1+q)^{n-1}}\right)^2. \tag{16}$$

Durch partielle Integration findet man zunächst

$$E = \frac{e^2}{2a}\left\{-\frac{1}{q}\left(1 - \frac{1 + \binom{n-1}{1}q + \binom{n-1}{2}q^2}{(1+q)^{n-1}}\right)^2 + \int_0^\infty \frac{1}{q}d\left(1 - \frac{1 + \binom{n-1}{1}q + \binom{n-1}{2}q^2}{(1+q)^{n-1}}\right)^2\right\}.$$

Da das erste Integral für die Grenzen ∞ und 0 verschwindet, so folgt nach Ausführung der Differentiation unter dem Integralzeichen, wenn zur Vereinfachung $m = n - 1$ gesetzt wird:

$$E = \frac{e^2 m(m-1)(m-2)}{2a}\int_0^\infty \frac{q\,dq}{(1+q)^{m+1}}\left(1 - \frac{1 + \binom{m}{1}q + \binom{m}{2}q^2}{(1+q)^m}\right). \tag{17}$$

Dieser Ausdruck zerfällt, wie unmittelbar ersichtlich, in vier Teile, die sich alle in gleicher Weise durch partielle Integration ausrechnen lassen. Da alle partiellen Integrale für die Grenzen ∞ und 0 verschwinden, $\left(\text{Typus: } \frac{q^l}{(1+q)^n};\ l = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \text{ und } n > l\right)$, so erhält man

$$E = \frac{e^2 m(m-1)(m-2)}{2a}\left(\frac{1}{m(m-1)} - \frac{1}{2m(2m-1)} - \frac{1}{2(m-1)(2m-1)} - \frac{3}{4(2m-1)(2m-3)}\right) \tag{18}$$

oder zusammengefaßt

$$E = \frac{e^2}{8a}\,\frac{(m-2)(5m^2 - 13m + 6)}{(2m-1)(2m-3)} \tag{19}$$

und wieder auf $n = m + 1$ zurückgeführt

$$E = \frac{e^2}{8a} \frac{(n-3)^2(5n-8)}{(2n-3)(2n-5)}. \tag{20}$$

Dies ergibt nun unter Berücksichtigung von (14) und (1) das gesuchte

$$k = \frac{8}{3} \frac{(n-4)(2n-3)(2n-5)}{(n-3)^2(5n-8)}. \tag{21}$$

Stellt man k graphisch dar, so findet man untenstehende Kurve. Alle Werte sind also im Vergleich zu dem von Fürth gefundenen zu klein. Sie wachsen aber mit n an nnd nähern sich asymptotisch einem Grenzwert, der sich aus (21) ergibt zu

$$k_\infty = \tfrac{32}{15}.$$

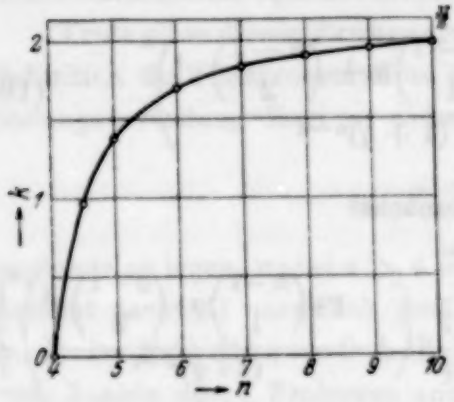


Fig. 1.

Nun ist die Übereinstimmung dieser Zahl mit der von Fürth berechneten nicht weiter verwunderlich, da unser Ansatz (11) für $n = \infty$ in den von Fürth benutzten übergeht. Denn es ist nach (11)

$$\varrho = \frac{\varrho'}{a^n\left(1 + \frac{x}{a}\right)^n},$$

wo offenbar $\frac{\varrho'}{a^n} = \varrho_0$ die Ladungsdichte im Mittelpunkt des Elektrons ($x = 0$) bedeutet. Unter Benutzung von (14) ergibt sich nun

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{\left(1 + \frac{3x}{(n-4)r_e}\right)^n}, \tag{22}$$

was bekanntlich für $n = \infty$ zum Grenzwert führt

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{e^{\frac{3x}{r_e}}},$$

was völlig mit (7) übereinstimmt.

Wir kommen also zum Resultat, daß kein Potenzansatz von der Art (11) zum Wert $\frac{32}{15}$ führt. Hierzu gelangt man nur für den Grenzfall $n = \infty$, da dieser mit dem Exponentialansatz identisch ist. Im Charakter eines Grenzwertes scheint mir nun auch die Bedeutung des Fürthschen Resultates zu liegen. Die ausgezeichnete Stellung eines solchen Höchstwertes würde natürlich noch stärker ins Gewicht fallen, wenn es zu zeigen gelänge, daß überhaupt keine andere Ladungsverteilung als die exponentielle

diesen Wert ergeben kann. Die Möglichkeit eines Beweises scheint mir vorzuliegen, da sich ja jeder Funktionalansatz als Summe von Potenzgliedern darstellen läßt.

Betrachtet man ferner die Beziehung (14) unter diesem Gesichtspunkt, so erscheint der Fürthsche Wert weiterhin als Grenzwert für eine punktförmig zusammengedrängte Ladung ($r_e = 0$ für $n = \infty$), d. h. für ein punktförmiges Elektron. Die beiden Auffassungen vom Elektron (Punktladung, Ladungswolke) scheinen sich also hier zu berühren. Nach (20) wäre dann allerdings, wie nicht anders zu erwarten, die Energie E ∞ groß. Nur Er_e wäre endlich. Eine solche Extrapolation dürfen wir natürlich nur im Rahmen unserer bisherigen Darstellung vornehmen. In Wirklichkeit kommt noch die Energiegleichung

$$E = m_e c^2 \tag{23}$$

hinzu, welche die Größe von E und damit von r_e bestimmt, und die uns anzunehmen zwingt, daß mit steigendem n auch a immer größer werden muß.

Immerhin ist noch nicht gesagt, daß a wirklich ∞ sein müsse, da man schon mit endlichen Werten von n zu brauchbaren Werten für μ gelangen kann. Denn die experimentellen Werte sind noch zu wenig genau, als daß man den Zahlenwert $\frac{33}{15}$ als verbindlich ansehen müßte. Betragen doch die Abweichungen von diesem Grenzwert z. B. für $n = 50$ nur 1 % und für $n = 100$ sogar nur noch 4 ‰. Die Zeit zu einem endgültigen Vergleich des so abgeleiteten Zahlenwertes mit dem experimentellen scheint mir überhaupt noch nicht gekommen, solange die Diskussion über den Wert der Sommerfeldschen* Feinstrukturkonstanten $\frac{2\pi}{\varepsilon}$ noch offen steht. Diese dürfte einesteils wegen des neuerlich von Bearden angegebenen Wertes für e ($4{,}80 \cdot 10^{-10}$ elst. Einh.), anderenteils wegen der theoretischen Erwägungen Eddingtons noch nicht genügend sichergestellt sein.

Bern, Physikalisches Institut der Universität, Dezember 1929.

---

* Siehe A. Sommerfeld, Phys. ZS. **30**, 870, 1929.

Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. II*.

Von **J. Kudar** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930.)

Auf Grund der von Fowler und Wilson entdeckten theoretischen Notwendigkeit eines Resonanzphänomens wird der physikalische Sinn der komplexen Eigenwerte diskutiert. Dabei erscheint eine näher präzisierte Begründung für die Nernstsche Hypothese: fliegt ein α-Teilchen einem Kern entgegen mit einer Geschwindigkeit, die einem nicht besetzten positiven Eigenwert des Kerns entspricht, so wird das α-Teilchen ohne Widerstand (also keine Reflexion!) im Kern aufgenommen. — Dann wird eine Schwierigkeit der Gamowschen Theorie der Atomzertrümmerung erwähnt.

Das Eindringen positiv geladener Teilchen in das Innere der Atomkerne wurde von Fowler und Wilson** bei Annahme eines schematischen eindimensionalen Kernmodells untersucht. Es stellte sich heraus, daß es sehr wesentlich ist, ob die Geschwindigkeit des Teilchens mit einem positiven Eigenwert des Kerns nahezu übereinstimmt oder nicht.

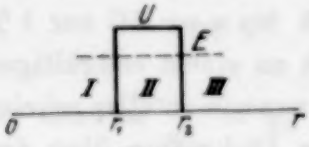


Fig. 1.

Bequemlichkeitshalber sei es hier gestattet, das Verfahren von Fowler und Wilson wiederzugeben. Um eine möglichst enge Berührung mit den wirklichen Verhältnissen zu bewahren, rechnen wir dreidimensional.

Wir nehmen also einen kugelsymmetrischen Potentialsprung an (Fig. 1). Für $r < r_1$ und $r > r_2$ gilt die Wellengleichung (mit reellem E-Parameter)

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \varkappa^2 E\,\psi = 0 \qquad \left(\varkappa^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2}\right),$$

---

* Die erste Mitteilung (ZS. f. Phys. **53**, 166, 1929) wird hier nicht näher berücksichtigt. — Die Nernstsche Hypothese wurde zuerst von M. v. Laue (ZS. f. Phys. **52**, 726, 1929) im Lichte der Gamow-Condon-Gurneyschen Theorie betrachtet.

** R. H. Fowler und A. H Wilson, Proc. Roy. Soc. London (A) **124**, 493, 1929.

für $r_1 < r < r_2$ gilt

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\psi}{dr} + \varkappa^2 (E - U)\,\psi = 0.$$

Im Gebiet I ($r < r_1$) ist die reguläre Lösung

$$\psi_1 = \frac{1}{r} A \sin(\varkappa \sqrt{E}\, r)\, e^{\frac{2\pi i E}{h} t};$$

in II und III findet man

$$\psi_{II} = \frac{1}{r}\left(B_+ e^{\varkappa \sqrt{U-E}\,.\,(r - r_1)} + B_- e^{-\varkappa \sqrt{U-E}\,.\,(r - r_1)}\right) e^{\frac{2\pi i E}{h} t},$$

$$\psi_{III} = \frac{1}{r}\left(D_+ e^{i\varkappa \sqrt{E}\,(r - r_2)} + D_- e^{-i\varkappa \sqrt{E}\,(r - r_2)}\right) e^{\frac{2\pi i E}{h} t}.$$

D_+ ist die Amplitude der einlaufenden Kugelwelle, D_- die der auslaufenden Welle. Eine der Konstanten A, B_+, B_-, D_+, D_- ist willkürlich.

Die Kontinuitätsbedingungen für r_1 und r_2 sind

$$\left.\begin{aligned} A \sin(\varkappa \sqrt{E}\, r_1) &= B_+ + B_- \\ \sqrt{\frac{E}{U-E}}\, A \cos(\varkappa \sqrt{E}\, r_1) &= B_+ - B_- \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

$$\left.\begin{aligned} D_+ + D_- &= \vartheta B_+ + \frac{1}{\vartheta} B_- \\ i \sqrt{\frac{E}{U-E}}\,(D_+ - D_-) &= \vartheta B_+ - \frac{1}{\vartheta} B_- \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

wobei

$$\vartheta = e^{\varkappa \sqrt{U-E}\,.\,(r_2 - r_1)}.$$

Ist eine der Konstanten willkürlich gewählt, so lassen sich die übrigen vier Konstanten aus diesen Gleichungen bestimmen; die Energie E ist beliebig. Aus (1) erhält man

$$\left.\begin{aligned} 2 B_+ &= A\left[\sin(\varkappa \sqrt{E}\, r_1) + \sqrt{\frac{E}{U-E}} \cos(\varkappa \sqrt{E}\, r_1)\right] \\ 2 B_- &= A\left[\sin(\varkappa \sqrt{E}\, r_1) - \sqrt{\frac{E}{U-E}} \cos(\varkappa \sqrt{E}\, r_1)\right] \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

und aus (2)

$$\left.\begin{aligned} 2 D_+ &= \vartheta B_+\left(1 - i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right) + \frac{1}{\vartheta} B_-\left(1 + i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right) \\ 2 D_- &= \vartheta B_+\left(1 + i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right) + \frac{1}{\vartheta} B_-\left(1 - i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Endlich ergibt sich aus (3) und (4)

$$\left.\begin{aligned} 4D_+ &= A\vartheta\left[\sin(\varkappa\sqrt{E}r_1)+\sqrt{\frac{E}{U-E}}\cos(\varkappa\sqrt{E}r_1)\right]\left(1-i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right)\\ &+A\cdot\frac{1}{\vartheta}\left[\sin(\varkappa\sqrt{E}r_1)-\sqrt{\frac{E}{U-E}}\cos(\varkappa\sqrt{E}r_1)\right]\left(1+i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right)\\ 4D_- &= A\vartheta\left[\sin(\varkappa\sqrt{E}r_1)+\sqrt{\frac{E}{U-E}}\cos(\varkappa\sqrt{E}r_1)\right]\left(1+i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right)\\ &+A\cdot\frac{1}{\vartheta}\left[\sin(\varkappa\sqrt{E}r_1)-\sqrt{\frac{E}{U-E}}\cos(\varkappa\sqrt{E}r_1)\right]\left(1-i\sqrt{\frac{U-E}{E}}\right)\end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Daraus sehen wir, daß $\frac{D_+}{A}$ und $\frac{D_-}{A}$ konjugiert komplex sind. Da eine der Konstanten willkürlich ist, wählen wir A reell; nun sind D_+ und D_- konjugiert komplex. Führen wir die Bezeichnung $|D_+| = |D_-| = D$ ein, dann ist

$$\left(\frac{A}{D}\right)^2 \quad (6)$$

ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, daß das Teilchen im Kerninnern ist. Wir dürfen aber (6) nicht ohne weiteres als die „Eindringungswahrscheinlichkeit" ansprechen (siehe unten).

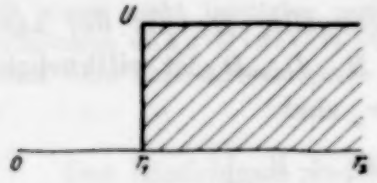


Fig. 2.

Nun fragen wir, unter welcher Bedingung (6) den maximalen Wert annimmt. Aus (5) folgt, daß

$$\left(\frac{A}{D}\right)_{\max}$$

durch die Bedingung

$$\operatorname{tg}(\varkappa\sqrt{E}r_1) = -\sqrt{\frac{E}{U-E}} \quad (7)$$

gegeben ist.

Die Bedeutung von (7) können wir uns folgendermaßen klarmachen. Nehmen wir eine unendlich breite Potentialschwelle an (Fig. 2). Dann haben wir für $r < r_1$

$$\psi_{\mathrm{I}} = \frac{1}{r} A \sin(\varkappa\sqrt{E}\,r)\, e^{\frac{2\pi i E}{h}t},$$

für $r > r_1$

$$\psi_{\mathrm{II}} = \frac{1}{r} B\, e^{-\varkappa\sqrt{U-E}(r-r_1)+\frac{2\pi i E}{h}t},$$

wobei $\psi_{\mathrm{II}}(r \to \infty) = 0$. Die Kontinuitätsbedingung liefert

$$A\sin(\varkappa\sqrt{E}r_1) = B,$$
$$A\sqrt{E}\cos(\varkappa\sqrt{E}r_1) = -\sqrt{U-E}\,.\,B,$$

woraus für E die Quantenbedingung (7) folgt. Aus (7) ergeben sich also die Eigenwerte des Kerns.

Die von Fowler und Wilson betonte Folgerung ist, daß $\left(\frac{A}{D}\right)^2$ nach (5) im allgemeinen ϑ^{-2} proportional ist (es ist immer $\vartheta > 1$, sogar in allen praktischen Fällen $\vartheta \gg 1$), wenn aber E der Bedingung (7) genügt, so finden wir, daß $\left(\frac{A}{D}\right)^2_{max}$ proportional ϑ^2 ist. Das Eindringen in das Kerninnere ist also im Falle der Resonanz (d. h. wenn die Energie des Teilchens einem Kerneigenwert sehr nahesteht) viel leichter als sonst. Die Resonanzbreite ist proportional ϑ^{-2}.

Dieses Resultat haben wir also von Fowler und Wilson übernommen.

Setzt man außerhalb des Kerns nur eine auslaufende Welle

$$\psi_{III} = \frac{1}{r} D_- e^{-i\varkappa\sqrt{E}(r-r_2)+\frac{2\pi i E}{h}t}$$

oder nur eine einlaufende Welle

$$\psi_{III} = \frac{1}{r} D_+ e^{i\varkappa\sqrt{E}(r-r_2)+\frac{2\pi i E}{h}t}$$

voraus, so erhält man komplexe Eigenwerte:

$$E = E_0 \pm i\frac{h\lambda}{4\pi}.$$

Für E_0 ergibt sich*

$$\operatorname{tg}(\varkappa\sqrt{E_0}r_1) = -\sqrt{\frac{E_0}{U-E_0}}$$

in Übereinstimmung mit (7). Die Wellenfunktion enthält im Falle der auslaufenden Welle den zeitabhängigen Faktor

$$e^{\left(-\frac{\lambda}{2}+\frac{2\pi i E_0}{h}\right)t},$$

im Fall der einlaufenden Welle den Faktor

$$e^{\left(\frac{\lambda}{2}+\frac{2\pi i E_0}{h}\right)t}.$$

Die Lösung mit auslaufender Welle hat den physikalischen Sinn, daß das Teilchen zuerst im radioaktiven Kern sitzt. Dieser Zustand ist aber

* Fowler und Wilson, l. c.; J. Kudar, ZS. f. Phys. **53**, 134 und **57**, 710, 1929.

nicht stabil, er hat eine durch $1/\lambda$ bestimmte Lebensdauer. Das Teilchen verläßt den Kern mit der Energie E_0*.

Die Lösung mit einlaufender Welle bedeutet folgendes: das Teilchen ist zuerst außerhalb des Kerns und fliegt mit der Energie E_0 dem Kern entgegen. Die Wellenfunktion besteht außerhalb des Kerns nur aus einer einlaufenden Welle. Das Fehlen der auslaufenden Welle bedeutet aber, daß keine Reflexion stattfindet. Fliegt das α-Teilchen mit der Energie E_0 (= Kerneigenwert) zum Kern, so leistet die Potentialschwelle keinen Widerstand gegen das Eindringen ins Kerninnere. Im Resonanzfall ist die Eindringungswahrscheinlichkeit = 1.

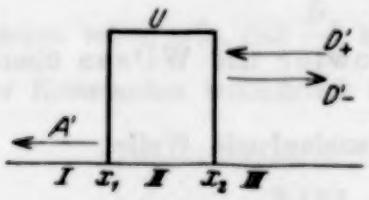


Fig. 3.

Zerfall und Aufbau radioaktiver Kerne sind also reversible Prozesse. So erfährt die Nernstsche Hypothese eine weitgehende quantenmechanische Begründung. Zum Wiederaufbau eines radioaktiven Atomkerns ist also nichts anderes nötig, als daß zwischen dem Kern und einem α-Teilchen ein Zusammenstoß** stattfindet, wobei die relative Geschwindigkeit dem nicht besetzten positiven α-Eigenwert des Kerns entspricht. Dann wird das α-Teilchen vom Kern sicher aufgenommen. Im Resonanzfall gibt es keine Reflexion, das α-Teilchen dringt ohne Widerstand in den Kern ein.

Die Frage nach der Eindringungswahrscheinlichkeit im Falle keiner Resonanz ist aber mit großen Schwierigkeiten verbunden. Gamow hat ohne nähere Begründung angenommen, daß die Eindringungswahrscheinlichkeit ϑ^{-2} ist***. Der einzige Anlaß, der zum Gamowschen Ansatz führen könnte, wäre die Annahme, daß das Quadrat des Verhältnisses der inneren und äußeren Amplituden einfach der Eindringungswahrscheinlichkeit gleich oder mindestens proportional ist; so wäre nämlich die Eindringungswahrscheinlichkeit proportional ϑ^{-2} (im Falle keiner Resonanz). Eine Analogie könnte es tatsächlich bewirken, daß man das Quadrat des

* Reelle und komplexe Eigenwerte spielen also folgende Rolle: die Wellenfunktion mit kontinuierlichem reellen Eigenwert stellt den Gleichgewichtszustand des Kerns im α-Teilchen-Gas dar, die Welle mit komplexem Punkteigenwert beschreibt den Zerfall (= auslaufende Welle) oder den Aufbau (= einlaufende Welle) des Kerns.

** Und zwar nahezu zentraler Stoß. — Beim β-Aufbau wären seitliche Stöße verlangt, da die Azimutalquantenzahlen der β-Teilchen im Kern vermutlich nicht Null sind. Vgl. die Arbeit des Verfassers über den β-Zerfall, ZS. f. Phys. **60**, 168, 1930.

*** „Zur Quantentheorie der Atomzertrümmerung", ZS. f. Phys. **52**, 510, 1929. Gamows Ansatz wurde auch von R. d'E. Atkinson und F. G. Houtermans übernommen. Vgl. ZS. f. Phys. **54**, 656, 1929.

Amplitudenverhältnisses einfach der Eindringungswahrscheinlichkeit gleichsetzt. Diese Analogie ist der Durchgang von Korpuskularstrahlen durch eine eindimensionale Potentialschwelle (Fig. 3). Dabei sind die Wellen

$$\psi_{\mathrm{I}} = A' e^{i \varkappa \sqrt{E} x},$$
$$\psi_{\mathrm{II}} = B'_{+} e^{\varkappa \sqrt{U-E}(x-x_1)} + B'_{-} e^{-\varkappa \sqrt{U-E}(x-x_1)},$$
$$\psi_{\mathrm{III}} = D'_{+} e^{i \varkappa \sqrt{E}(x-x_2)} + D'_{-} e^{-i \varkappa \sqrt{E}(x-x_2)}.$$

Aus den Kontinuitätsbedingungen folgt

$$\frac{|A'|^2}{|D'_{+}|^2} = \frac{16}{16 + \dfrac{U^2}{(U-E)E}(\vartheta^2 + \vartheta^{-2} - 2)},$$

also bei $\vartheta \gg 1$

$$\frac{|A'|^2}{|D'_{+}|^2} = \frac{16(U-E)E}{U^2} e^{-2\varkappa \sqrt{U-E}\,(x_2 - x_1)}. \qquad (8)$$

(8) ist zweifellos identisch mit der Durchdringungswahrscheinlichkeit, da $|A'|^2$ und $|D'_{+}|^2$ der Intensität des Korpuskularstromes in I und III proportional sind.

Wir haben aber kein Recht, auch beim Kernmodell das Quadrat des Amplitudenverhältnisses einfach als Eindringungswahrscheinlichkeit zu deuten. Dies dürfen wir schon deshalb nicht, da im Falle der Resonanz

$$\left(\frac{A}{D}\right)^2 \sim \vartheta^2 \gg 1$$

ist. Andererseits wissen wir, daß bei Resonanz die Eindringungswahrscheinlichkeit $= 1$ und die Verweilzeit im Kern proportional ϑ^2 ist. So darf man wohl das Amplitudenverhältnis als ein gemeinsames Maß für Eindringungswahrscheinlichkeit und Verweilzeit auffassen. Eine befriedigende Begründung für den Gamowschen Ansatz

$$\text{Eindringungswahrscheinlichkeit} = \vartheta^{-2}$$

ist jedenfalls schwer zu finden.

Bemerkungen zum Spektrum des Neuen Sternes im Pictor.

Von **Fr. Becker** in Potsdam.

Mit 2 Abbildungen (Eingegangen am 31. Dezember 1929.)

Auf Grund mehrerer Objektivprismenaufnahmen vom Frühjahr 1928 werden die spektralen Eigentümlichkeiten der Nova beschrieben und die Intensitätsverhältnisse einiger Linien erörtert.

Das Spektrum der Nova Pictoris von 1925 wurde an der astronomischen Station in La Paz durch Zufall auf drei für andere Zwecke bestimmten Objektivprismenaufnahmen mitphotographiert*. Es liegt in allen drei Fällen nahe dem Plattenrande, zwar schon außerhalb des Bereiches der besten Abbildung, aber noch ziemlich gut definiert. Die Aufnahmen, die untereinander keine Veränderungen im Spektrum erkennen lassen, stammen aus dem Frühjahr 1928, die erste vom 15. März, die beiden anderen vom 10. und 20. April. Sie fallen also zeitlich mit den visuellen Beobachtungen in La Plata und Johannesburg zusammen, die die Bildung einer Nebelhülle um den Stern und anscheinend auch den Zerfall des Kernes in mehrere Teile ergaben**.

Die Veränderungen im Spektrum der Nova Pictoris waren bisher von derselben Art wie bei den meisten anderen neuen Sternen, nur verliefen

Fig. 1.
Spektrum der Nova Pictoris, vergrößert nach einer Aufnahme vom 15. März 1928. Der in Abschnitt 2 erwähnte Nebelring um λ 3728 ist für die Reproduktion zu schwach und daher in der Figur nicht zu erkennen.

sie ungewöhnlich langsam. Das Stadium der Nebelemissionen, das in der Regel zwei bis drei Monate nach dem Helligkeitsmaximum eintritt, begann hier erst im März 1926, zehn Monate nach dem Zeitpunkt des größten Lichtes***. Die in La Paz erhaltenen Aufnahmen geben das Spektrum noch in diesem Zustande (Fig. 1).

---

* Vgl. Müller und Freiesleben, Beob. Zirk. 1928, S. 28.
** The Observatory **51**, 155, 1928.
*** Harvard Bulletin **839**, 1926.

1. Das Spektrum zeigt auf schwachem, aber für eine Nova in diesem Stadium noch verhältnismäßig intensivem kontinuierlichen Grunde nur Emissionslinien bzw. -banden, von denen sich die folgenden mit Sicherheit feststellen ließen:

Wellenlänge	Ursprung	Wellenlänge	Ursprung
5007 (N_1)	O III	4200	He II
4959 (N_2)	O III	4102	H δ
4861	H β	3970	H ε
4686	He II	3889	H ζ
4660	?	3869	?
4640	N III?	3835	H η
4363	O III	3728	O II
4340	H γ		

Wahrscheinlich vorhanden sind noch die Heliumlinien 4922, 4472 und 4144, ferner die mehr oder weniger sicher dem Fe II-Spektrum zugesprochenen Linien 4584, 4550 und 4179. Der Schwerpunkt des Spektrums ruht auf der Gruppe 4686, 4660, 4640, die bei der hier verwendeten Dispersion ein einziges breites Band bildet. Die beiden letztgenannten Emissionen sind charakteristische Novabanden, während die übrigen in der Tabelle aufgeführten Linien den Hauptemissionen im Spektrum der planetarischen Nebel entsprechen*. Auffallend kräftig erscheint im vorliegenden Falle die Nebellinie 3728, die sonst im Novaspektrum wenig hervortritt**.

Die relativen Intensitäten der einzelnen Emissionen zeigt die beigegebene Energiekurve des Spektrums (Fig. 2), die von Herrn Dr. Brück am Registrierphotometer des Einstein-Institutes hergestellt wurde. Dabei ist zu beachten, daß an beiden Enden des Spektrums infolge der notwendigerweise unzureichenden Fokussierung — im langwelligen Gebiet auch wegen der abnehmenden Empfindlichkeit der Platte — einiges Licht verloren geht.

2. Wie eingangs bemerkt, bildete sich im Frühjahr 1928 um die Nova eine Nebelhülle, und es ist zu erwarten, daß diese Erscheinung auch im Spektrum ihren Niederschlag findet. Zufällig wurde am 20. April 1928, dem Datum, für das hier eine Spektralaufnahme vorliegt, von Paraskevopoulos an der Harvard-Station in Bloemfontain eine Reihe

* Vgl. Becker und Grotrian, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften 7, 8, 1928.

** Auf einer mir nachträglich bekanntgewordenen Aufnahme vom 4. April 1929 scheint λ 3728 noch an Intensität gewonnen zu haben, während im übrigen der Charakter des Spektrums derselbe geblieben ist.

direkter Aufnahmen gemacht*. Der Bericht darüber lautet: „Exposures from 30 seconds to two minutes show the nova with a nucleus surrounded by a distinct rather sharp ring about 67″ in diameter. Both nucleus and ring are involved in a faint gaseous envelope, extending beyond the ring."

Die Prüfung unseres Spektrums zeigt nun, daß ähnlich wie bei den planetarischen Nebeln sowohl Nucleus wie Ring als monochromatische Bilder erscheinen. Die Emission 4686 und die Gruppe H β, N_1, N_2 sind

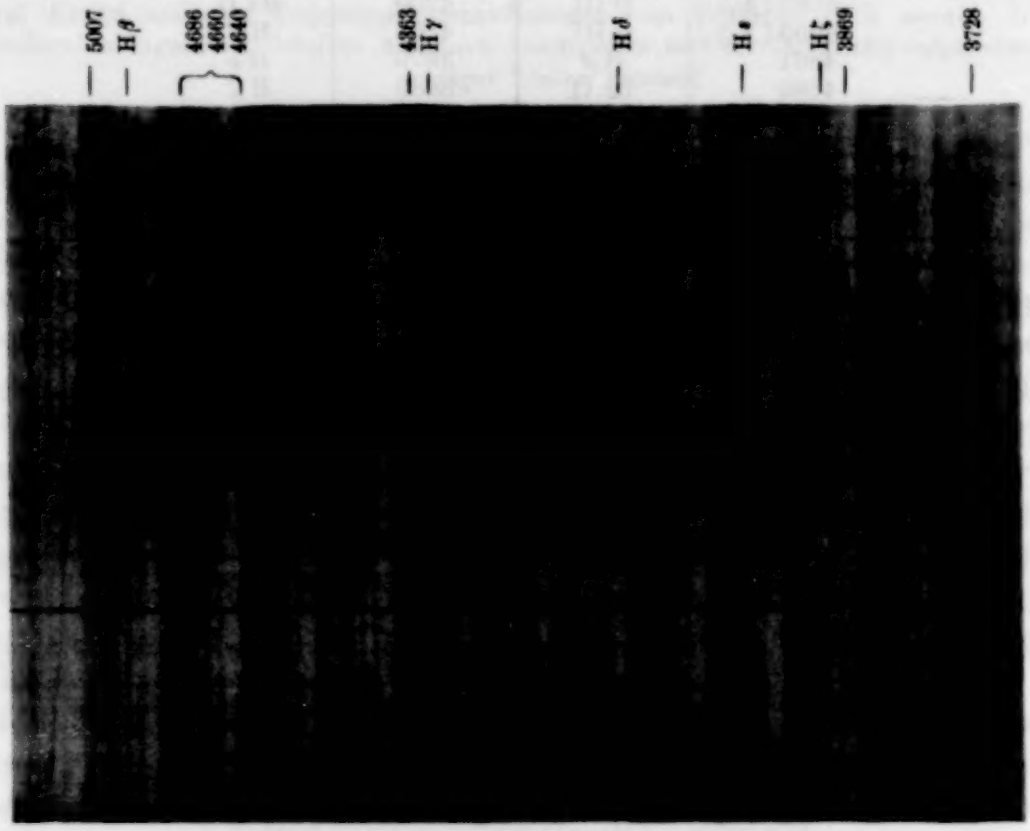


Fig. 2. Intensitätskurve des Spektrums des Nova Pictoris.

von Nebelhüllen umgeben, die Linie 3728 dagegen von einem sehr schwachen Ring, der beim Zusammenfallen aller Bilder die Hüllen umschließen würde. Dieser Befund entspricht genau dem Verhalten der planetarischen Nebel und erklärt sich nach der Bowenschen Theorie der Nebelemissionen bekanntlich dadurch, daß die günstigsten Anregungsbedingungen für 3728 in den äußeren, für die anderen Linien in den zentraler gelegenen Teilen der Nebelhülle gegeben sind.

3. Besondere Beachtung verdient das Intensitätsverhältnis zwischen den Linien 5007 (N_1) und 4959 (N_2) einerseits und 4363 andererseits. In den bisher untersuchten Spektren planetarischer Nebel ist mit einer

* Harvard Bulletin 859, 1928.

einzigen Ausnahme (I C 4997) die Linie 4363 die schwächste von den dreien, und zwar verhalten sich die relativen Intensitäten von 4363, 4959 und 5007 nach den Messungen Wrights etwa wie 1 : 7 : 14. Neuere spektralphotometrische Messungen Plasketts* geben für das Intensitätsverhältnis der beiden ersten Linien sogar den Wert 1 : 20. In den Novaspektren dagegen ist beim ersten Auftreten der Nebellinien fast stets 4363 weitaus intensiver als die beiden anderen O III-Emissionen. Die Emission 4363 ist zuweilen schon deutlich ausgeprägt, wenn 5007 erst andeutungsweise, 4959 überhaupt noch nicht vorhanden ist. Bei der Nova Geminorum 2 z. B. zeigte sich nach Stratton** die erste Spur der Linie 4959 acht Tage nach dem Erscheinen von 4363. Für das Intensitätsverhältnis 4363/4959 scheinen in Novaspektren gelegentlich Werte von der Größenordnung 10 : 1 beobachtet zu werden***. Meistens gewinnen dann in späteren Stadien 4959 und 5007 relativ zu 4363 erheblich an Intensität, so daß sich das Verhältnis wieder dem in den Nebelspektren gefundenen nähert.

Die Nova Pictoris macht in dieser Hinsicht keine Ausnahme, denn wie aus der Intensitätskurve hervorgeht, ist die Linie 4363 wesentlich stärker als 5007; nach Abschätzung im Spektrum selber etwa im Verhältnis 2 bis $2^1/_2$: 1.

Höchstwahrscheinlich spielen bei dieser Sachlage Dichteunterschiede zwischen den planetarischen Nebeln und den Gashüllen der Nova eine wesentliche Rolle, und die von Grotrian auf dieser Basis versuchte Deutung der Beobachtungen (siehe die folgende Arbeit) erscheint auch vom astronomischen Standpunkt aus durchaus plausibel.

Die Nebelemissionen treten übrigens außer in den Spektren der Nebel und neuen Sterne noch in den Spektren der veränderlichen Sterne *R* Aquarii und *Z* Andromedae auf, die beide von Nebelhüllen umgeben sind. Während bei *R* Aquarii die Linienintensitäten in das von den Nebeln her bekannte Schema passen****, scheint bei *Z* Andromedae die Sachlage ähnlich zu sein wie bei den neuen Sternen; denn die Emission 4363 ist nach Plaskett† im Verhältnis 1,55 : 1 intensiver als 4959.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 27. Dezember 1929.

---

* Publ. Dom. Astrophys. Obs. Victoria **4**, Nr. 14, 1928.
** Annals of the Solar Obs. Cambridge **4**, 1. Teil, 1920.
*** Vgl. z. B. Harv. Annals **76**, 32ff., 1916.
**** P. W. Merrill, Astrophys. Journ. **53**, 375, 1921.
† Publ. Victoria **4**, Nr. 10, 1928.

Bemerkung über das Intensitätsverhältnis der verbotenen OIII-Linien in den Spektren der planetarischen Nebel und der Novae.

Von **W. Grotrian** in Potsdam.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 31. Dezember 1929.)

Es wird eine Erklärung zu geben versucht für das verschiedenartige Intensitätsverhältnis der verbotenen OIII-Linien $\lambda = 4363$, 4959 und 5007 in den Spektren der planetarischen Nebel und der Novae. Es wird hieraus der Schluß gezogen, daß die Lebensdauer des metastabilen $^1S_0$-Zustandes des O^{++}-Ions wesentlich kürzer sein müsse als die des $^1D_2$-Zustandes.

Im Zusammenhange mit Absatz 3 der vorstehend abgedruckten Arbeit, von deren Inhalt mir Herr F. Becker in liebenswürdiger Weise vor der Drucklegung Mitteilung machte, sei hier kurz die Frage erörtert, wie das verschiedenartige Intensitätsverhältnis der Nebellinie $\lambda = 4363$ zu den Hauptnebellinien N_1 und N_2 in den Spektren der planetarischen Nebel einerseits und den Spektren der neuen Sterne andererseits zu erklären ist. Wie Fig. 1 zeigt, entstehen nach der von Bowen gegebenen Deutung die verbotenen OIII-Linien $\lambda = 4363$, N_1 und N_2 durch Emission von den metastabilen Anfangszuständen $^1S_0$ und $^1D_2$ aus. In den planetarischen Nebeln ist, von wenigen Ausnahmefällen abgesehen, die Intensität von $\lambda = 4363$ wesentlich kleiner als die Intensität jeder der beiden Linien N_1 und N_2. Machen wir nun die sicher berechtigte Annahme, daß in den planetarischen Nebeln die Dichten so klein sind, daß die Zeiten zwischen zwei Zusammenstößen groß sind gegenüber der Summe der Lebensdauern der beiden metastabilen Zustände $^1S_0$ und $^1D_2$, so werden sämtliche im $^1S_0$-Zustande befindlichen Atome, die unter Emission von $\lambda = 4363$ in den Zustand $^1D_2$ übergehen, in einem nachfolgenden Emissionsprozeß eine der beiden Nebellinien N_1 oder N_2 emittieren. Da nun außerdem N_1 und N_2 sicher von Atomen emittiert werden, die ohne den Umweg über $^1S_0$ direkt in den Zustand $^1D_2$ gebracht werden, so muß unter diesen Verhältnissen, d. h. bei Ausschaltung jedes Störungsprozesses während der Lebensdauer der metastabilen Atome, die Intensität von

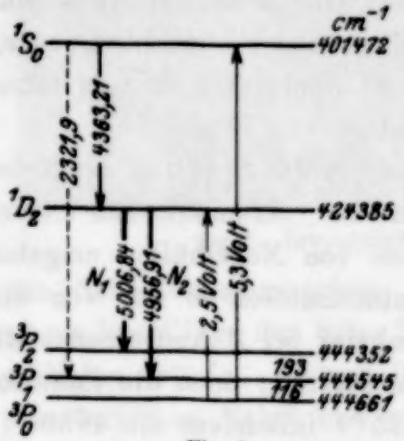


Fig. 1.

$\lambda = 4363$ stets kleiner sein als die Summe der Intensitäten von N_1 und N_2. Die in den planetarischen Nebeln beobachteten Intensitätsverhältnisse entsprechen nun zwar qualitativ dieser Forderung, aber die quantitative Erklärung so extremer Intensitätsunterschiede wie $4363 : 4959 = 1 : 20$ dürfte auf dieser Basis kaum möglich sein. Man wird in diesem Zusammenhange zunächst die Tatsache nicht übersehen dürfen, daß die im $^1S_0$-Zustande befindlichen Ionen nicht nur die Linie $\lambda = 4363$, sondern auch noch drei ultraviolette Linien emittieren können, die den Übergängen nach den $^3P_{012}$-Termen entsprechen. Von diesen Linien, die sich wegen ihrer Wellenlänge der Beobachtung in den Nebeln entziehen, dürfte lediglich die in Fig. 1 gestrichelt eingezeichnete Linie $\nu = {}^3P_1 - {}^1S_0$, $\lambda = 2321{,}9$ Å mit einer der Linie $\lambda = 4363$ vergleichbaren Intensität vorhanden sein. Die Emission dieser Linie wirkt natürlich in dem Sinne einer Abschwächung von $\lambda = 4363$, aber dieser Effekt dürfte allein kaum so stark sein, um das beobachtete Intensitätsverhältnis von 4363 zu den Hauptnebellinien zu erklären. Zur quantitativen Erklärung scheint vielmehr die Annahme unumgänglich, daß in den Nebeln die Zahl der O^{++}-Ionen, die sich im Zustande $^1D_2$ befinden, wesentlich größer ist als die Zahl der Ionen im Zustande $^1S_0$. Diese Annahme erscheint nun in der Tat durchaus plausibel auf Grund der von Bowen* und Zanstra** entwickelten Vorstellungen über die Entstehung des metastabilen Niveaus. Diese sollen, wie insbesondere Zanstra** gezeigt hat, im wesentlichen durch den Stoß photoelektrisch ausgelöster, langsamer Elektronen vom Normalzustande $^3P_0$ des O^{++}-Ions aus angeregt werden. Da, wie Fig. 1 zeigt, zur Anregung von $^1D_2$ nur 2,5, zur Anregung von $^1S_0$ aber 5,3 Volt benötigt werden und unter den photoelektrisch ausgelösten Elektronen sicher wesentlich mehr Elektronen mit 2,5 als mit 5,3 Volt vorhanden sein werden, müssen die $^1D_2$-Zustände wesentlich häufiger angeregt werden als die $^1S_0$-Zustände, und es ist durchaus denkbar, daß durch diesen Anregungsprozeß die relative Häufigkeit der $^1D_2$- und $^1S_0$-Zustände so verteilt wird, daß das in den planetarischen Nebeln beobachtete Intensitätsverhältnis von $4363 : 4959 = 1 : 20$ zustande kommen kann.

Wenn wir nun zur Besprechung der in den Novaspektren auftretenden Erscheinungen übergehen, so ist nach dem vorher Gesagten ohne weiteres klar, daß ein gegenüber den Nebeln völlig umgekehrtes Intensitätsverhältnis $4363 : 4959 = 10 : 1$ mit der Annahme einer ungestörten

---

* J. S. Bowen, Astrophys. Journ. **67**, 1, 1928.

** H. Zanstra, Nature **121**, 790, 1928.

Existenz der metastabilen Atome während ihrer Lebensdauer unverträglich ist. Diese Beobachtung erscheint nur erklärbar auf Grund der Annahme, daß in den Nebelhüllen der Novae in den Stadien, in denen ein solches Intensitätsverhältnis beobachtet wird, die im Zustande $^1D_2$ befindlichen Ionen eine die Emission von N_1 und N_2 auslöschende Störung durch Stöße erster oder zweiter Art erleiden, während die im Zustande $^1S_0$ befindlichen Ionen während ihrer Lebensdauer im wesentlichen noch ungestört bleiben und die Linie 4363 emittieren können. Hieraus ergeben sich unmittelbar die Schlußfolgerungen, daß 1. in den Nebelhüllen der Novae in den fraglichen Stadien die Dichten wesentlich größer als in den planetarischen Nebeln und zwar so groß sein müssen, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen kleiner ist als die Lebensdauer der $^1D_2$-Ionen und daß 2. die Lebensdauer der $^1S_0$-Ionen wesentlich kleiner sein muß als die der $^1D_2$-Ionen. Die Folgerung 2 steht durchaus im Einklange mit der auch durch die Beobachtung gestützten Vorstellung von Elvey*, daß die Nebelhülle der Novae durch Expansion der ursprünglich vorhandenen Sternatmosphäre entsteht. In der Sternatmosphäre ist die Dichte zunächst noch so groß, daß die verbotenen Nebellinien überhaupt nicht emittiert werden können. Mit wachsender Ausdehnung nimmt die Dichte ab und eine bestimmte verbotene Nebellinie wird zuerst dann auftreten können, wenn die Dichte so klein geworden ist, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von derselben Größenordnung ist wie die Lebensdaner des metastabilen Anfangszustandes dieser Linie. Wenn nun entsprechend der Annahme 2 die Lebensdauer von $^1S_0$ kleiner ist als $^1D_2$, so muß von den OIII-Linien zuerst 4363 erscheinen, wie es tatsächlich auch beobachtet ist. Nach einiger Zeit wird bei abnehmender Dichte die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen von der Größenordnung der Lebensdauer des $^1D_2$-Zustandes geworden sein. Es müssen dann auch die N_1- und N_2-Linien auftreten und in diesem Stadium ist das anomale Intensitätsverhältnis der Linie 4363 zu N_1 und N_2 zu erwarten, weil N_1 und N_2 noch teilweise durch Stöße ausgelöscht werden. Im Einklange mit dieser Vorstellung geht im Laufe der weiteren Entwicklung der Novae, d. h. bei weiterer Ausdehnung der Nebelhülle und weiterer Abnahme der Dichte, das Intensitätsverhältnis mehr und mehr in das bei den planetarischen Nebeln beobachtete über, das dem Zustande entspricht, wenn die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen auch groß gegen die Lebensdauer des $^1D_2$-Zustandes geworden ist.

---

* C. T. Elvey, Nature **121**, 12, 1928.

Die Folgerung 2 könnte umgangen werden durch die Annahme, daß der Wirkungsquerschnitt der Ionen im $^1S_0$-Zustande wesentlich kleiner sei als der Wirkungsquerschnitt der Ionen im $^1D_2$-Zustande oder daß die $^1S_0$-Ionen gegen auslöschende Stöße wesentlich unempfindlicher seien. Da sich aber für beide Annahmen keine plausible Begründung anführen läßt, im Gegenteil zu erwarten ist, daß der Wirkungsquerschnitt des $^1S_0$-Zustandes etwas größer ist als der des $^1D_2$-Zustandes, müssen wir die Folgerung 2 als zu Recht bestehend ansehen. Sie enthält dann die atomphysikalisch interessante Behauptung, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von $^1S_0$ nach $^1D_2$ größer sei als die Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten von $^1D_2$ nach $^3P_2$ und $^3P_1$. Wie weit diese Behauptung vom atomtheoretischen Standpunkte berechtigt ist, läßt sich nicht genau sagen. Die den Linien N_1 und N_2 entsprechenden Übergänge sind nach den Auswahlregeln für L und j erlaubt, sie widersprechen nur der Auswahlregel für l, dagegen ist der Übergang von $^1S_0$ nach $^1D_2$ nach allen diesen Auswahlregeln nicht zugelassen. Man möchte also zunächst meinen, daß die Übergangswahrscheinlichkeit von $^1S_0$ nach $^1D_2$ kleiner sein sollte als die von $^1D_2$ nach $^3P_{2,1}$. Es ist aber noch zu bedenken, daß der Übergang von $^1S_0$ nach $^1D_2$ innerhalb des Singulettsystems erfolgt, während die N_1- und N_2-Linien Übergängen vom Singulett- zum Triplettsystem entsprechen. Theoretisch ergeben sich, wie mir Herr W. Pauli liebenswürdigerweise brieflich mitteilte, für die Übergangswahrscheinlichkeiten von Interkombinationslinien im allgemeinen wesentlich kleinere Werte als für die der Linien desselben Multiplettsystems, so daß die für die Lebensdauer der $^1S_0$- und $^1D_2$-Zustände gezogenen Schlüsse nicht im Widerspruch mit der Theorie zu stehen scheinen*.

Zu einer wenigstens größenordnungsmäßigen Schätzung des Verhältnisses der Lebensdauer von $^1S_0$ und $^1D_2$ kommen wir, wenn wir annehmen, daß in den Novae und in den Nebeln die Anregungsbedingungen und damit auch die relativen Anzahlen der in den Zuständen $^1S_0$ und $^1D_2$ befindlichen O^{++}-Ionen ungefähr dieselben sind. Dann bedeutet der beobachtete Umsprung des Intensitätsverhältnisses $4363 : 4959 = 1 : 7$ in den Nebeln zu $4363 : 4959 = 10 : 1$ in den Novae, daß in den Nebelhüllen der Novae die Intensität von 4959 etwa auf $^1/_{70}$ des Wertes geschwächt ist, den sie haben würde, wenn keine Auslöschung durch Stöße stattfände. Nach Stern und Volmer** ist dann auch bei den in der Nebelhülle der Novae herrschenden Dichten das Verhältnis der mittleren Zeit T zwischen

* Vgl. hierzu J. H. Bartlett, Phys. Rev. **34**, 1247, 1929.

** O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 188, 1920.

zwei vernichtenden Zusammenstößen und der Lebensdauer τ des metastabilen Zustandes $^1D_2$ etwa gleich $^1/_{70}$. Da bei denselben Dichten die Intensität von 4363 nur wenig durch die Stöße beeinflußt wird, so muß die Lebensdauer von $^1S_0$ mindestens von derselben Größenordnung, wahrscheinlich aber kleiner als T sein, so daß sich für das Verhältnis der Lebensdauern von $^1S_0$ und $^1D_2$ größenordnungsmäßig 1 : 100 ergibt.

Dies Resultat mag sehr ungenau sein, es dürfte nur so viel zeigen, daß man mit einem Verhältnis der Lebensdauern von 1 : 2 oder 1 : 5 nicht auskommt, wenn man die beobachteten Intensitätsunterschiede erklären will. Die absoluten Werte der Lebensdauern lassen sich aus dem bisher vorliegenden Beobachtungsmaterial leider nicht berechnen. Man müßte dazu die Dichte der Nebelhülle einer Novae kennen für das Stadium, in dem die Nebellinien erstmalig auftreten. Diese Dichten sind aber bisher kaum der Größenordnung nach bekannt.

Zum Schluß sei darauf hingewiesen, daß bei den analogen Linien des N II-Spektrums $\lambda = 5755$, $\lambda = 6548$ und $\lambda = 6584$ die Verhältnisse ganz ähnlich zu sein scheinen wie bei den O III-Linien. So zeigen Spektren der Nova Geminorum 1912*, daß beim ersten Auftreten der verbotenen N II-Linien $\lambda = 5755$ wesentlich stärker ist als die roten Linien, während z. B. für den Nebel NGC 6572 das Intensitätsverhältnis 5755 : 6348 : 6584 = 2 : 10 : 30 angegeben wird.

Potsdam, Astrophysikalisches Observatorium, 30. Dezember 1929.

* Siehe Handb. d. Astrophys., Bd. VI, S. 275.

Über das Verhalten von natürlichen und gezüchteten Perlen im ultravioletten Licht. II.

Von **J. A. A. Leroux, E. Raub** und **K. W. Fröhlich** in Schwäbisch-Gmünd.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Januar 1930.)

Ein schon früher angegebenes Verfahren zur Unterscheidung echter und gezüchteter Perlen mit Hilfe der Quarzlampe wird in seiner Anwendbarkeit erweitert. Es werden die aus der Stellung der Perlen zum Strahlengang resultierenden Bildtypen beschrieben und deren Zustandekommen erklärt.

Vor etwa $1^1/_2$ Jahren gelang uns der Nachweis*, daß kurzwelliges Licht in der angegebenen Versuchsanordnung als Kriterium zur Unterscheidung natürlicher und gezüchteter Perlen dienen kann. Bereits in der früheren Arbeit erwähnten wir, daß es nicht gleichgültig ist, in welcher Richtung die Strahlen durch die Perle hindurchgehen; eine Drehung der Perle bedingt auf der photographischen Platte oft ein verändertes Bild, und zwar sowohl bei zufälligen als auch bei gezüchteten Perlen. Es ist daher möglich, daß bei zufälliger Durchleuchtung in der zur Unterscheidung ungünstigsten Stellung die beiden Perlenarten ähnliche Bilder liefern. Es wurde daher empfohlen, die Untersuchungsobjekte in zwei verschiedenen Einstellungen zu durchleuchten.

Unter dem vielen experimentellen Material, das wir inzwischen untersucht haben, fanden sich einige wenige Perlen, die nach der in der ersten Veröffentlichung angegebenen Methode keine einwandfreie Unterscheidung gestatteten. Durch eine geringfügige Änderung an der beschriebenen Versuchsanordnung ist es uns gelungen, diese Zweideutigkeit zu vermeiden und für beide Perlenarten charakteristische Bildtypen festzulegen. Unmittelbar über der Perle brachten wir einen Spalt, der sich im Brennfleck als im Punkt optimaler Strahlendichte befand, an. Auf diese Weise wurde die Durchstrahlung auf einen schmalen, sich über die ganze Perle erstreckenden Bereich beschränkt. Die Anordnung bedingt zwar eine Erhöhung der Expositionszeit, hat aber den Vorteil, die Streuung des ultravioletten Lichtes stark herabzumindern bzw. sie in gewisser Hinsicht zu orientieren. Gerade auf diese Streuung ist zum großen Teil das eingangs erwähnte zufällige Ähnlichwerden der Aufnahmen beider Perlenarten zurückzuführen.

Als günstigste Normalbelichtungszeit wurden bei 0,7 mm Spaltbreite 60 Sekunden für 5 mm Perlendurchmesser empirisch festgelegt. Die Be-

* ZS. f. Phys. **48**, 722, 1928.

lichtungszeiten für Perlen größeren oder kleineren Durchmessers berechnen sich daraus unter Zugrundelegung der von Weinrauch angegebenen Extinktionsformel $I_\vartheta = I_0 . E^\vartheta$, wobei E, die spezifische Extinktion der Perlensubstanz, als unverändert angenommen wird.

Als Plattenmaterial hat sich Perutz-Braunsiegel gut bewährt; die Verwendung panchromatischer Platten zeitigte keinerlei Vorteile. Der Metol-Hydrochinonentwickler wird zweckmäßig stark verdünnt und kühl gehalten, um, wenn auch bei verlängerter Entwicklungsdauer, die Einzelheiten des Durchleuchtungsbildes möglichst deutlich herauszuarbeiten.

Da unsere Methode im Grunde nichts anderes verfolgt, als das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein eines Perlmutterkerns in der Perle festzustellen, so lag es nahe, Perlmutterkugeln als solche in der beschriebenen Weise zu untersuchen. Hierbei zeigte es sich, daß das kurzwellige Licht ohne weiteres durchgelassen wird, wenn der Strahlengang parallel zu den Schichtungen der Perlmuttersubstanz verläuft, dagegen werden die senkrecht zu diesen Schichten auffallenden Strahlen nahezu vollständig absorbiert. In diesem Falle tritt, wie Fig. 1 b zeigt, erst bei der 13fachen normalen Expositionszeit eine relativ geringe Aktivierung der photographischen Schicht auf, und zwar ist die Durchlässigkeit an der Kugelperipherie am größten, da hier die Strahlen den kürzesten Weg durch das Medium zurückzulegen haben.

Dieser Befund gibt die Erklärung für die wechselnden Bilder, die mitunter von ein und derselben Kulturperle erhalten werden. Vorausgesetzt, daß der Kern einer solchen Perle einen nennenswerten Teil ihres Volumens ausmacht, wird er auf die Gestaltung ihres Durchleuchtungsbildes bedeutenden Einfluß haben. Auch hier kann es natürlich nicht gleichgültig sein, in welcher Richtung die Durchleuchtung erfolgt. Einige Perlen, welche die Schichtrichtung des Perlmutterkerns schon vor der Bogenlampe erkennen ließen, lieferten bei entsprechender Stellung zum Strahlengang des ultravioletten Lichtes die analogen Bilder wie die Perlmutterkugel. Sie erwiesen sich als ganz durchlässig, wenn die Durchstrahlung parallel den Kernschichten erfolgte. Bei Drehung der Perle um 90°, d. h. bei senkrechtem Auftreffen des kurzwelligen Lichtes auf die Schichtfläche, waren nur die äußeren Partien der Perle, also die aus eigentlicher Perlensubstanz bestehende äußere Schale, durchlässig. Das entstehende Bild wird dadurch mehr oder weniger ringförmig. Bei einer Drehung der Perle um etwa 45° verschiebt sich das Optimum der Durchlässigkeit auf eine Seite; es entstehen annähernd halbmondförmige Bilder. Bemerkenswert ist, daß wir bei Zuchtperlen das geschlossene ringförmige

Bild immer wieder beobachten konnten, obwohl der Spalt nur eine begrenzte Zone des Objekts überlagert. Eine Erklärung dieser Beobachtung ergibt sich aus dem Aufbau der Perlensubstanz. Der Aragonit der Zuchtperle, dessen krankhafte Entstehungsweise man sich besonders überstürzt zu denken hat, zeigt mikrolamellaren Aufbau und ermöglicht einfallenden Strahlen seitliche Fortpflanzung. Diese Erscheinung wird sich auch bei Zuchtperlen mit verhältnismäßig kleinem Perlmutterkern beobachten lassen, wie die Untersuchung eines dem Forschungsinstitut eingeschickten Exemplares erwies.

Anders verhält es sich bei Naturperlen. Ihre Substanz ist überwiegend makrolamellar aufgebaut und absorbiert die kurzwelligen Strahlen sehr stark. Hierbei möge von dem Einfluß der organischen Substanz (Konchyolin) auf das Absorptionsvermögen, der vielleicht bedeutend ist, abgesehen werden; es ist darüber so gut wie nichts bekannt. Bei der Aufnahme im ultravioletten Licht rufen Naturperlen nur unter den Stellen Schwärzung der photographischen Platte hervor, welche durch die Kürze des Weges den kurzwelligen Strahlungen noch einen Durchtritt gestatten, d. h. also an den beiden Polen, die unter den Spaltenden liegen. So entsteht der am häufigsten beobachtete charakteristische Typ des Positivbildes der Naturperle: ein von Peripherie zu Peripherie reichendes dunkles Band, unter den Enden des Spaltes zwei helle Flecke, die mehr oder weniger weit zur Perlenmitte hin vorgreifen. Bei der Mehrzahl der Perlen bleibt dieser Bildtyp auch dann erhalten, wenn sie in einer beliebig anderen Richtung durchleuchtet werden. Ein beträchtlicher Teil erweist sich aber als nahezu oder gänzlich undurchlässig für die kurzwellige Strahlung, mitunter sogar trotz Vervielfachung der normalen Expositionszeit. Schließlich befanden sich unter den von uns untersuchten Naturperlen solche von weniger als 5 mm Durchmesser, welche erst nach Verengung des Spaltes auf etwa die Hälfte und entsprechender Erhöhung der Expositionszeit die oben charakterisierten Bilder erhalten ließen.

Die im vorstehenden beschriebenen verschiedenartigen Durchleuchtungsbilder sollen durch die beigefügten Photographien erläutert werden:

Fig. 1 a zeigt die vollständige Durchlässigkeit einer Perlmutterkugel, wenn deren Schichtrichtung mit der Richtung der ultravioletten Strahlung zusammenfällt. Wurde die Perlmutterschichtung senkrecht zum Strahlengang gestellt, so schwärzte sich die Platte überhaupt nicht; erst bei 13facher normaler Expositionszeit trat eine nennenswerte Sensibilisierung auf (Fig. 1 b). Die Fig. 2 zeigen die Aufnahmen einer Zuchtperle länglichen Formats; auch hier sieht man, wie der in ihr enthaltene Perl-

Perlenbilder.

(Die Angaben ∥ und ⊥ beziehen sich auf den Gang der Strahlen.)

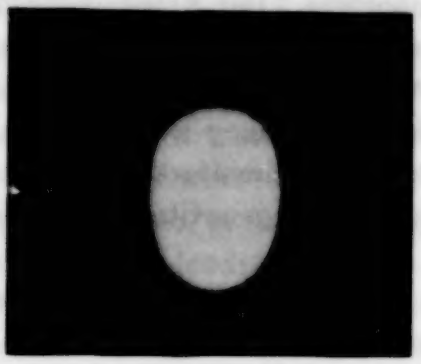


Fig. 1a.

Fig. 1b.

Perlmutterkern c.

	Spalt	Belicht.-Zeit
Fig. 1a: ∥ zur Schichtung	1,00 mm	56″
Fig. 1b: ⊥ zur Schichtung	1,00 mm	750″ (= 13fach normal!)

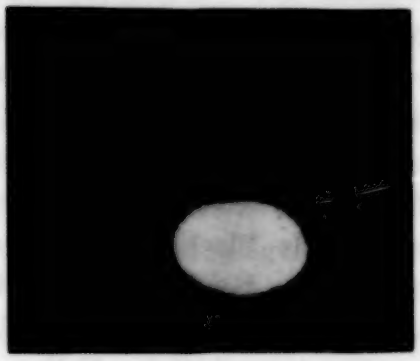


Fig. 2a.

Fig. 2b.

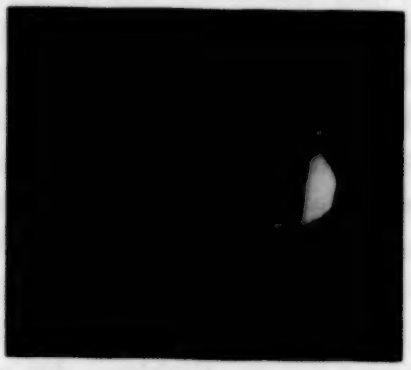


Fig. 2c.

Fig. 2. Zuchtperle LCK. IV c; längliche Perle.

	Spalt	Belicht.-Zeit
Fig. 2a: ∥ zur kurzen Achse und Schichtung . .	0,7 mm	56″
Fig. 2b: ∥ zur kurzen Achse, gegen Fig. 2a um etwa 45° gedreht	0,7 mm	56″
Fig. 2c: ∥ zur langen Achse, gegen Fig. 2a um etwa 45° gedreht	0,7 mm	77″

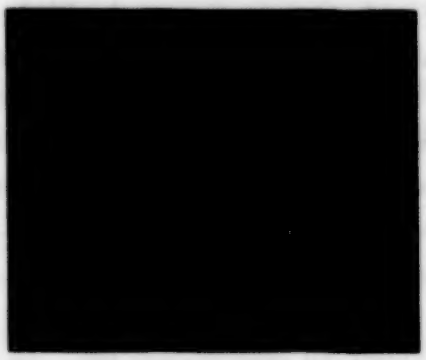


Fig. 3. Große Naturperle.

Spalt: 0,75 mm Belicht.-Zeit: 86″

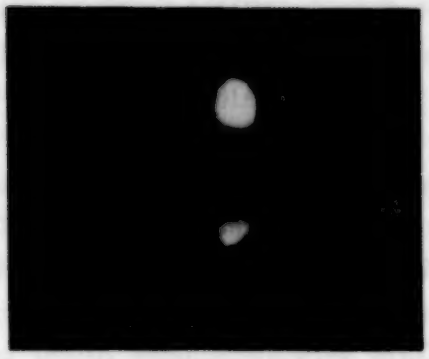


Fig. 4a.

Fig. 4b.

Fig. 4. Naturperle Br 5; länglich.

Fig. 4a: Spalt: 0,7 mm Belicht.-Zeit: 53″

Fig. 4b: Spalt in Kreuzstellung zu Fig. 4a. . . . Spalt: 0,7 mm Belicht.-Zeit: 53″

Fig. 5a.

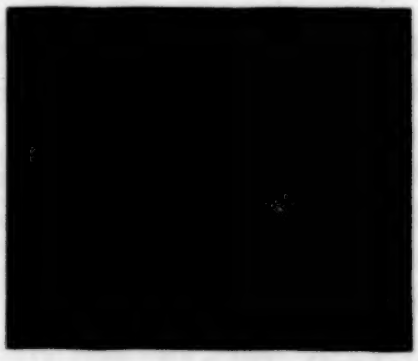


Fig. 5b.

Fig. 5. Naturperle Zi I, A_{1+2}.

	Spalt	Belicht.-Zeit
Fig. 5a:	0,7 mm	42″
Fig. 5b:	0,4 mm	63″

mutterkern mit den Fig. 1 übereinstimmende Bildveränderungen bedingt: in Fig. 2a verläuft der Strahlengang parallel der Schichtung, in 2b und 2c ist die Perle um je 45° zu der ursprünglichen Stellung gedreht, einmal in Richtung der langen und einmal in Richtung der kurzen Achse. Der häufigste, in mannigfachen Variationen vorkommende Bildtyp einer kugelförmigen Naturperle ist in Fig. 3 dargestellt. Dieselbe Art zeigt Fig. 4a bei einer länglichen Naturperle; durch Drehung des Spaltes um 90° verschwindet die typische Zeichnung fast vollständig, eine Erscheinung, die nicht immer zu beobachten ist. In Fig. 5a ist der selten auftretende Fall festgehalten, bei welchem eine Naturperle ein Lichtbild liefert, das von einem wenig geübten Auge unter Umständen mit Zuchtperlenbildern nach Art Fig. 2b und 2c verwechselt werden könnte. Auch hier wurde das für Naturperlen charakteristische Bild erhalten, sowie die Spaltbreite auf 60% reduziert und die Belichtungszeit entsprechend verlängert wurde (Fig. 5b). In diesem Falle handelte es sich um eine Perle geringen Durchmessers.

Auf Grund vorliegender Untersuchungen steht nunmehr fest, daß die Quarzlampe in Verbindung mit der von uns angegebenen Versuchsanordnung eine einwandfreie Unterscheidung zufälliger von gezüchteten Perlen zuläßt. Nicht unerwähnt soll bleiben, daß Naturperlen von abnormer, von der Kugelgestalt stark abweichender Form verschwommene Bilder zeigen können, wodurch eine einwandfreie Unterscheidung von Zuchtperlen in Frage gestellt werden kann. In keinem Falle lieferte eine Zuchtperle das Bild vom Typ der Naturperle. Auch ließ sich ein Zusammenhang zwischen Färbung der Perlen und Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen nicht feststellen.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Unterstützung vorliegender Untersuchungen zu besonderem Dank verpflichtet.

Für die leihweise Überlassung des reichen Perlenmaterials danken wir den Gmünder Firmen Bihlmeyer & Co., L. C. Köhler, Ottmar Zieher, Herrn Professor Dr. Michel, Wien, und der Firma Aug. Bretzler, Perlen und Edelsteine, Stuttgart.

Schwäb.-Gmünd, Forschungsinstitut für Edelmetalle, Dezbr. 1929.

Über die Messung der Viskosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung.

Von **Reinhold Fürth** in Prag.

(Eingegangen am 19 Dezember 1929.)

Es wird vorgeschlagen, die vom Verfasser angegebene sehr einfache Methode der „doppelseitigen mittleren Erstpassagezeiten" zur Messung der Brownschen Bewegung von Einzelteilchen dazu zu benutzen, um die Viskosität äußerst kleiner Flüssigkeitsmengen zu bestimmen, und die Theorie der Präzision dieser Methode entwickelt.

Vor längerer Zeit* habe ich zum Zwecke der Messung der Brownschen Bewegung einer Einzelpartikel, das nicht unter der Wirkung äußerer Kräfte steht, die Methode der „mittleren doppelseitigen Erstpassagezeiten" angegeben, die wohl auf die experimentell einfachste und müheloseste Weise gestattet, durch einfache Zählung von Passagen und eine einzige Zeitablesung die für die Brownsche Bewegung charakteristische Konstante D, den Diffusionskoeffizienten, der durch

$$D = \frac{R}{N} T . B \qquad (1)$$

definiert ist, zu bestimmen (R = absolute Gaskonstante, N = Loschmidtsche Zahl, T = absolute Temperatur, B = Teilchenbeweglichkeit).

Untersuchungen nach dieser Methode wurden von mir in verschiedenen Arbeiten vorgenommen, 1. um die Theorie der Brownschen Bewegung* (und ähnlicher ungeordneter Bewegungen**) zu prüfen, 2. um den Wert der Loschmidtschen Zahl bei gegebenem B zu ermitteln***, und 3. um bei gegebenem N Beweglichkeitsbestimmungen am Einzelteilchen vorzunehmen****.

Da die Beweglichkeit unter anderem vom Teilchenradius abhängt, können, wie bekannt, solche Beweglichkeitsbestimmungen dazu dienen, auf anderem Wege schwer meßbare Teilchenradien kugelförmiger Partikeln zu bestimmen, insbesondere dann, wenn diese gegen die freien Weglängen

---

* R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917; vgl. auch Jahrb. d. Rad. und Elektron. **16**, 319, 1919; Handb. d. phys. u. techn. Mechanik **7**, 198, 1928.

** R. Fürth, ZS. f. Phys. **2**, 251, 1926.

*** R. Fürth, Ann. d. Phys. **53**, 177, 1917; vgl. auch Jahrb. d. Rad. und Elektron. **16**, 319, 1919; Handb. d. phys. und techn. Mechanik **7**, 198, 1928; R. Fürth, Ann. d. Phys. **59**, 409, 1919.

**** R. Fürth, ebenda **59**, 409, 1919; **60**, 77, 1919.

der Moleküle des umgebenden Mediums groß sind. In diesem Falle nämlich, der stets bei mikroskopisch sichtbaren Teilchen in einer Flüssigkeit vorliegt, gilt für B die Stokessche Formel

$$B = \frac{1}{6\pi\eta a}, \tag{2}$$

worin a den Teilchenradius und η den Koeffizienten der inneren Reibung des umgebenden Mediums bedeutet. Ist also η bekannt, so kann man mit Hilfe von (1) und (2) a ermitteln *.

Herr J. Gicklhorn machte mich vor einiger Zeit darauf aufmerksam, daß es auf diesem Wege auch umgekehrt möglich sein müßte, aus der Brownschen Bewegung an einer in einer Flüssigkeit suspendierten Partikel von bekanntem, resp. direkt meßbarem Radius die Viskosität der Flüssigkeit zu ermitteln. Dies scheint insbesondere dort von Bedeutung zu sein, wo von der Flüssigkeit nur eine so kleine Menge zur Verfügung steht, daß die üblichen Methoden zur Viskositätsmessung nicht verwendet werden können. Herr Gicklhorn hatte dabei insbesondere im Auge, auf diesem Wege die Viskosität von Flüssigkeiten im Innern von Zellen lebender Organismen auf einwandfreiem Wege zu messen, ohne die Zellen zu verletzen oder biologisch zu verändern.

In der Tat ist es Herrn K. Pekarek, Prag, gelungen, nach dieser Methode sehr brauchbare Viskositätsmessungen an Zellflüssigkeiten zu machen **. Da derartige Viskositätsmessungen an äußerst kleinen Flüssigkeitsmengen auch für rein physikalische Zwecke mitunter von Bedeutung sein könnten, soll im folgenden der Meßvorgang nochmals kurz beschrieben und die Theorie der Genauigkeit der Methode entwickelt werden.

Die Messung erfolgt durch die Beobachtung der horizontalen Komponente der Brownschen Bewegung eines Einzelteilchens in der zu untersuchenden Flüssigkeit, in der keine Strömungen von merklicher Größe stattfinden dürfen, da die Kräftefreiheit eine wesentliche Voraussetzung der Theorie bildet. Die Beobachtung erfolgt mit einem vertikal gestellten Mikroskop, in dessen Okular ein Raster, bestehend aus einer Schar paralleler, äquidistanter Striche eingesetzt ist. Zur Zeitmessung braucht man eine gewöhnliche Stoppuhr, die man in dem Moment laufen läßt, in dem das Teilchen einen beliebigen Rasterstrich in beliebiger Richtung passiert. Man zählt nun eine Zeitlang die Anzahl n der Passagen der Partikel durch die Rasterstriche ohne Rücksicht auf die

* R. Fürth, Phys. ZS. **22**, 80, 1921.

** Diese Untersuchungen werden demnächst an anderer Stelle publiziert werden.

Richtung dieser Passagen, jedoch so, daß zwei oder mehrere unmittelbar hintereinander erfolgende Passagen durch denselben Rasterstrich nur als eine einzige Passage gezählt werden. Bei der $n$ten Passage stoppt man die Uhr ab und liest die Zeit t auf ihr ab.

Die Größe $\vartheta = \frac{t}{n}$ nennt man die „mittlere doppelseitige Erstpassagezeit". Aus ihr läßt sich das gesuchte D nach der Formel

$$D = \frac{b^2}{2\vartheta} \tag{3}$$

berechnen, worin b den objektiven Abstand der Rasterstriche bedeutet.

Die Vergrößerung von Objektiv und Okular wählt man so, daß die Passagen leicht zu verfolgen sind und die Passagezeiten weder zu kurz noch zu lang sind. Erscheint das Bild der Partikel bei der verwendeten Vergrößerung nicht punktförmig, so wählt man als Zeitpunkt einer Passage jenen, in dem der betreffende Rasterstrich das Teilchen von einer bestimmten Seite tangiert. Den Radius der Partikel mißt man entweder an dem Raster selbst oder an einem feineren, okularen oder objektiven Maßstab.

Nach der von mir seinerzeit entwickelten Theorie ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Teilchen, zur Zeit $t = 0$ von einem Punkte mit der Abszisse $x = 0$ ausgehend, zum ersten Male einen Punkt mit der Abszisse $x = b$ oder $x = -b$ in einer Zeit zwischen t und $t + dt$ erreicht, gleich

$$N(t)\,dt = \frac{\pi D}{b^2} \sum_{n=1}^{\infty} n \sin \frac{n\pi}{2}\, e^{-D\left(\frac{n\pi}{2b}\right)^2 t}\, dt. \tag{4}$$

Aus dieser Formel berechnet man die mittlere Erstpassagezeit ϑ gemäß ihrer Definition aus der Formel

$$\vartheta = \bar{t} = \int_0^{\infty} t \cdot N(t)\, dt, \tag{5}$$

aus der sich mit Benutzung von (4) nach einfacher Rechnung für ϑ die Relation (3) ableiten läßt.

Wir fragen nun nach der prozentischen Genauigkeit, mit der man aus der Formel (3) D und hieraus nach (1) und (2) η aus einer Meßreihe mit n Passagen ermitteln kann. Wir berechnen zu diesem Zwecke zunächst die mittlere relative Abweichung m eines beliebig herausgegriffenen t von seinem Mittelwert ϑ gemäß

$$m^2 = \frac{\overline{(t-\bar{t})^2}}{\bar{t}^2} = \frac{\overline{(t^2)}}{\bar{t}^2} - 1. \tag{6}$$

Mit Benutzung von (4) ergibt sich für $\overline{(t^2)}$ nach einfacher Rechnung der Wert

$$\overline{(t^2)} = \int_0^\infty t^2 N(t)\, dt = \frac{128\, b^4}{\pi^5 D^2}\left(1 - \frac{1}{3^5} + \frac{1}{5^5} - \cdot - \cdot\right) = \frac{5}{12}\frac{b^4}{D^2} \qquad (7)$$

und hieraus nach Einsetzen in (6) mit Benutzung von (3)

$$m = \sqrt{\frac{2}{3}}\,. \qquad (8)$$

Nach bekannten Resultaten der Fehlerrechnung ist der mittlere Fehler des arithmetischen Mittels aus $\sqrt{n}$-Werten $n$mal kleiner als der mittlere Fehler des Einzelwertes. Der mittlere relative Fehler von ϑ und damit auch von D und von η ist daher nach (8) gleich

$$\frac{m}{\sqrt{n}} = \sqrt{\frac{2}{3n}}\,. \qquad (9)$$

Aus einer Beobachtungsserie mit 300 Passagezeiten läßt sich daher die Viskosität nach der beschriebenen Methode mit einer Genauigkeit von etwa 5 % bestimmen, die allerdings noch durch die Fehler bei der Temperaturmessung und der Teilchenradienmessung verringert wird, die von der speziellen Art, in der diese Größen gemessen werden, abhängig sind.

Prag, Dezember 1929.

Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums*.

Von **R. Fleischer** und **H. Teichmann** in Dresden.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Dezember 1929.)

Es werden Messungen mitgeteilt, die zeigen, daß durch Beschicken mit NO die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums im ultravioletten Gebiet erhöht wird.

Bei Versuchen über den Einfluß von Gasen auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums, konnten wir eine bemerkenswerte Wirkung bei Beladung einer K-Schicht mit Stickoxyd feststellen.

Die Meßzelle ist in Fig. 1 dargestellt.

Auf die durch zwei Zuführungen L_1 und L_2 ausglühbare Platinfolie Pt (0,01 mm dick, 1,05 cm² Oberfläche) kann von V aus durch vorhergehende

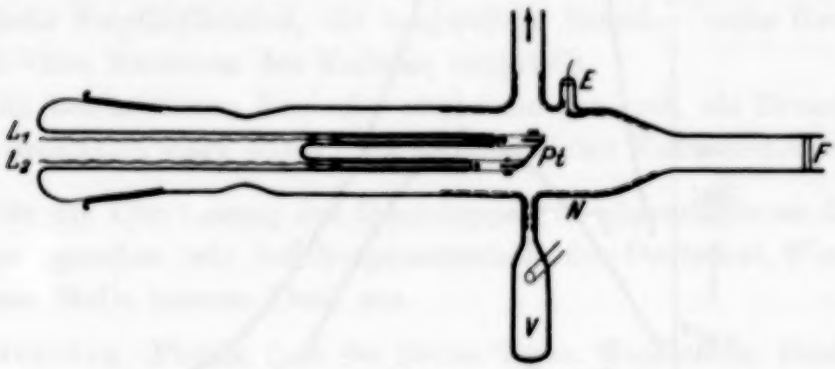


Fig. 1.

Destillation gut entgastes K aufgedampft werden. Das sich an der Zellwandung niederschlagende K dient als Auffangelektrode (Netz N), die über E an Spannung gelegt wird. Die Belichtung erfolgt durch das 2 mm starke, planparallele, eingeschmolzene Glasfenster F, das bei 302 mμ noch 15% der auffallenden Intensität durchläßt**.

Als Lichtquelle dient eine Quarzquecksilberlampe für 220 Volt von Heraeus, deren Licht ein Leißscher Quarzdoppelmonochromator zerlegt. Der lichtelektrische Strom wird mit Hilfe eines Hallwachsschen Quadrantenelektrometers gemessen.

---

* Vorgetragen zur Tagung des Gauvereins Sachsen-Thüringen-Schlesien der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 11. Januar 1930 in Breslau.

** Eine ausführlichere Beschreibung der Zelle ist einer demnächst erscheinenden Arbeit vorbehalten.

Das Stickoxyd ist nach einem Verfahren hergestellt worden, das Moser* angibt. Eine starke Natriumnitritlösung wird in eine mit dem gleichen Volumen konzentrierter, chemisch reiner Salzsäure versetzte, gesättigte Ferrosulfatlösung getropft. Bei der Herstellung beachteten wir alle von Moser angegebenen Reinigungsvorschriften. Vor Eintritt in die Zelle muß das NO außerdem noch eine in flüssige Luft tauchende Ausfriertasche durchströmen. Durch diese Vorsichtsmaßregeln halten die Verfasser das Vorhandensein von besonders reinem NO für gewährleistet.

Die Ergebnisse der Messungen veranschaulicht Fig. 2.

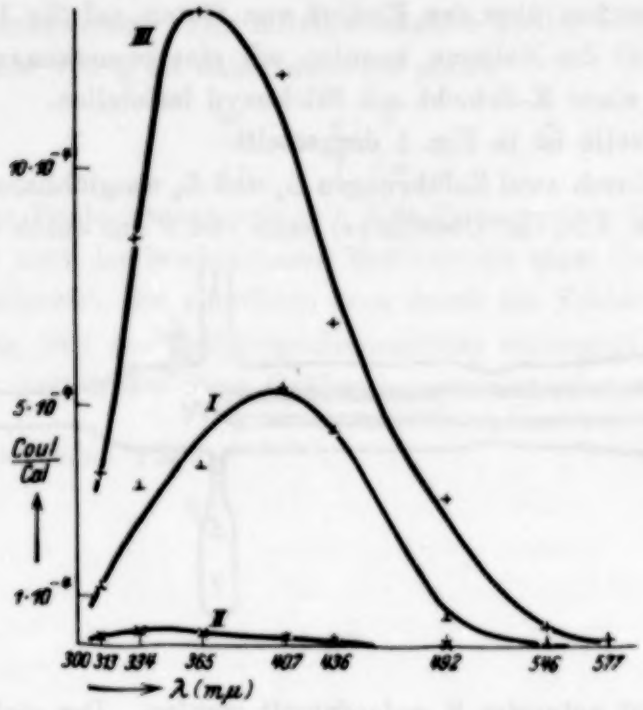


Fig. 2.

Im Hochvakuum (10^{-6} mm Hg) wird K auf die vorher entgaste Pt-Folie aufgedampft. Die spektrale Empfindlichkeit (Kurve I) weist ein selektives Maximum bei 407 mμ auf, das auf eine gute Entgasung des K hinweist, wie der eine von uns an anderer Stelle** nachgewiesen hat. Dann wird NO bis zu einem Druck von 10^{-1} mm Hg in die Zelle gelassen. Die K-Schicht bleibt 15 Minuten der Einwirkung des NO ausgesetzt. Das NO wird wieder abgepumpt und die Messung bei einem Druck von $1 \cdot 10^{-5}$ mm

* L. Moser, Die Reindarstellung von Gasen, S. 86—88; Stuttgart, F. Enke, 1920.

** R. Fleischer u. H. Dember, ZS. f. techn. Phys. 8, 133, 1826; R. Fleischer, Ann. d. Phys. 82, 75, 1927.

Hg wiederholt. Das Ergebnis zeigt Kurve II. Die maximale spektrale Empfindlichkeit ist auf den 15. Teil gesunken. Ein selektives Maximum deutet sich bei 334 mμ an. Die langwellige lichtelektrische Grenze ist so weit nach kurzen Wellenlängen verschoben, daß sich bei Belichtung mit 436 mμ gerade noch ein lichtelektrischer Effekt messen läßt. Die mit NO geladene K-Schicht bleibt nun 24 Stunden im Hochvakuum. Danach wird abermals die lichtelektrische Empfindlichkeitsverteilung gemessen (Kurve III). Die Empfindlichkeit hat eine außerordentliche Steigerung im ultravioletten Teil des Spektrums erfahren*. Das selektive Maximum findet sich scharf ausgeprägt bei 365 mμ, ist demnach gegen Kurve II nach größeren Wellenlängen gewandert. Bemerkenswert ist auch die Rückwanderung der langwelligen, lichtelektrischen Grenze in das ultrarote Gebiet.

Vermutlich spielt bei der Empfindlichkeitssteigerung die reduzierende Wirkung des NO eine Rolle.

Zusammenfassung: Es wird der Einfluß von NO auf die lichtelektrische Empfindlichkeit, die langwellige lichtelektrische Grenze und das selektive Maximum des Kaliums mitgeteilt.

Die beschriebenen Versuche erscheinen geeignet, als Grundlage für die Konstruktion stark ultraviolett empfinddlicher Kaliumzellen zu dienen.

Für die Überlassung des Quarzdoppelmonochromators an den einen von uns sprechen wir der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft an dieser Stelle unseren Dank aus.

Dresden, Physik. Inst. der Sächs. Techn. Hochschule, Dezbr. 1929.

* Damit weist NO ein dem H_2 gegensätzliches Verhalten auf. Die Empfindlichkeit einer mit H_2 übersättigten Kaliumschicht erhöht sich durch Stehen im Hochvakuum innerhalb 24 Stunden im Vergleich zu NO praktisch nicht.

Über die magnetischen Momente der Atomkerne.

Von **E. Fermi** in Rom.

(Eingegangen am 18. Dezember 1929.)

Die magnetischen Momente der Natrium- und Cäsium-Kerne werden aus den Hyperfeinstrukturen dieser Elemente abgeleitet. § 1. Einleitung. § 2. Problemstellung und Ergebnisse. § 3. Diskussion der Ergebnisse. § 4. Ableitung der Formeln für die *s*-Terme. § 5. Ableitung der Formeln für die *p*-Terme.

1. Die Hyperfeinstrukturen der Atomspektren rühren bekanntlich in den meisten Fällen von der Kopplung des Eigenmoments des Kernes mit dem totalen Impulsmoment der Elektronen her. Durch einen Vergleich der beobachteten Hyperfeinstrukturen mit einer theoretischen Berechnung dieser Kopplung kann man also den Wert des magnetischen Moments des Kernes ableiten. Für die meisten Atome bietet jedoch eine solche theoretische Berechnung wegen der Anwesenheit von vielen Valenzelektronen große Schwierigkeiten. Viel einfacher ist der Fall der Alkaliatome.

Die Hyperfeinstrukturen der Alkalien wurden bisher für Cs und Na untersucht. Jackson* hat die Hyperfeinstrukturen für drei Dublette der Hauptserie des Cs mit dem Ergebnis beobachtet, daß alle Linien aus zwei Komponenten mit einem Abstand von ungefähr 0,3 Wellenzahlen bestehen. H. Schüler** hat die Hyperfeinstrukturen der *D*-Natriumlinien untersucht; sein Ergebnis ist, daß diese Linien Dublette mit einem Komponentenabstand von etwa 0,02 Å, d. h. ungefähr 0,06 Wellenzahlen, sind.

Aus der Tatsache, daß z. B. alle Linien der Hauptserie des Cs ungefähr denselben Komponentenabstand aufweisen, dürfte man annehmen, wie auch Jackson es tut, daß der größte Teil der Aufspaltung von einer Hyperfeinstruktur des Grundterms $6\,^2S_{1/2}$ des Cs herrührt. Die kleineren beobachteten Unterschiede in den Aufspaltungen der verschiedenen Linien rühren dagegen wahrscheinlich von unaufgelösten Strukturen der *p*-Terme her.

Sei k (in Einheiten $h/2\pi$ gemessen) das mechanische Moment des Kerns. Nach den gewöhnlichen Regeln für die Kopplung der Quantenvektoren hat man dann zu erwarten, daß der Grundterm der Alkalien (mit totalem elektronischen Impulsmoment $\frac{1}{2}$) sich in zwei Terme mit totalem Moment (Kernmoment + Elektronenmoment)

$$f_1 = k + \tfrac{1}{2} \quad \text{und} \quad f_2 = k - \tfrac{1}{2}$$

---

* D. A. Jackson, Proc. Roy. Soc. **121**, 432, 1928.

** H. Schüler, Naturw. **16**, 512, 1928.

aufspaltet. Dies ist in Einklang mit der beobachteten Dubletthyperfeinstruktur, wenn man annimmt, daß eine eventuelle kompliziertere Struktur der p-Terme nicht aufgelöst werden kann. Aus der einfachen Angabe der Größe der Hyperfeinstrukturaufspaltung scheint es nicht möglich, oder jedenfalls sehr gewagt, etwa auf den Wert von k schließen zu wollen. Einfacher und sicherer für die Bestimmung von k ist wahrscheinlich die Beobachtung des Intensitätsverhältnisses der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten. Nach den gewöhnlichen Intensitätsregeln, welche sich auch für den Fall der Hyperfeinstrukturen ohne Mühe quantenmechanisch bestätigen lassen, findet man nämlich für die beiden Komponenten das Intensitätsverhältnis

$$\frac{2f_1+1}{2f_2+1} = \frac{k+1}{k}, \tag{1}$$

also das Verhältnis 3, 2, $\frac{5}{3}$, ..., 1 für $k = \frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, ..., ∞. Jackson gibt keine Angaben über das Intensitätsverhältnis der Cs-Feinstrukturen. Schüler schätzt das Intensitätsverhältnis für den Fall des Natriums auf 2 bis 2,5. Für Na kann man also $k = 1$ als wahrscheinlichstes Kernmoment annehmen; es ist jedoch wohl möglich, daß das Moment etwa $\frac{1}{2}$ oder $\frac{3}{2}$ ist.

2. Unser Problem besteht jetzt in der Berechnung der Feinstrukturen, welche man für ein Alkaliatom theoretisch zu erwarten hat; aus einem Vergleich mit den experimentell gefundenen Aufspaltungen werden wir nachher Schlüsse auf den Wert des magnetischen Kernmomentes ziehen können. In einer kürzlich erschienenen Arbeit hat Hargreaves* die Hyperfeinstrukturtheorie für Atome mit einem Elektron ausgeführt. Er nimmt ein Kernmoment $k = \frac{1}{2}$ an und wendet die Pauli-Darwinsche Theorie des Elektrons an. In der Theorie von Hargreaves wird die magnetische Wechselwirkungsenergie der magnetischen Eigenmomente des Kerns und des Elektrons vernachlässigt. Die von dieser Wechselwirkung herrührenden Glieder sind aber, wie man leicht nachrechnet, von derselben Größenordnung der Wechselwirkung zwischen Kernspin und Bahnimpuls und müssen deshalb mitgerechnet werden.

Für die s-Terme habe ich die Diracsche Theorie des Elektrons benutzt, weil die Paulische Theorie in diesem Falle zu keinem vernünftigen Ergebnis führt. Da der Fall der s-Terme der wichtigste ist, weil der größte Teil der Aufspaltung, wie oben bemerkt, aus der Aufspaltung dieser Terme herrührt, habe ich für die s-Terme die Formeln für einen beliebigen Wert des mechanischen Kernmomentes k aufgestellt. Für die p-Terme

* J. Hargreaves, Proc. Roy. Soc. **124**, 568, 1929.

habe ich die einfachere Paulische Theorie mit $k = \frac{1}{2}$ angewendet, indem aber auch die magnetische Wechselwirkung von Kern- und Elektronspin mit berücksichtigt wurde.

Für die p-Terme ist eine numerische Berechnung der Elektroneneigenfunktion nicht notwendig, weil die in den Formeln vorkommenden Konstanten aus den bekannten Aufspaltungen der p-Terme durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments mit genügender Annäherung abgeleitet werden können. Dies Verfahren ist für die s-Terme selbstverständlich unmöglich, und man ist in diesem Falle auf eine numerische Auswertung der Eigenfunktion angewiesen. Diese Auswertung habe ich für die Grundterme des Na und des Cs mit Hilfe der statistischen Betrachtung der Elektronen im Atom* gemacht; eine größere Genauigkeit würde man vielleicht mit der Hartreeschen** Methode des „self consistent field" erhalten. Da aber die Rechnungen mit dieser Methode etwas umständlicher sind, habe ich mich mit der Annäherung der statistischen Methode begnügt.

Am Ende dieser Arbeit werde ich die Beweise für die erhaltenen Formeln kurz angeben. Ich möchte hier die Resultate darstellen und die Folgerungen diskutieren, welche sich aus ihnen ableiten lassen.

Die Wirkung des Eigenmoments des Kernes auf die s-Terme besteht in einer Aufspaltung in zwei Terme mit dem Energieunterschied (vgl. § 4)

$$\Delta(s) = \frac{8\pi}{3}\,\frac{2k+1}{k}\,\mu\mu_0\psi^2(0). \tag{2}$$

Hier ist μ_0 das Bohrsche Magneton, μ das magnetische Moment des Kerns, $\psi(0)$ der Wert der normierten Eigenfunktion des Elektrons am Orte des Kerns.

Für die p-Terme habe ich die Rechnungen nur für den Fall $k = \frac{1}{2}$ ausgeführt. In diesem Falle spaltet sich jeder p-Term in zwei Terme. Die Aufspaltung ist für die ${}^2P_{1/2}$-Terme (vgl. § 5)

$$\Delta({}^2P_{1/2}) = \frac{32}{3}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}, \tag{3}$$

wo

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \int \frac{1}{r^3}\,\psi^2\,d\tau \tag{4}$$

den Mittelwert von $1/r^3$ darstellt.

---

* Vgl. z. B. den Artikel des Verfassers in: Falkenhagen, Quantentheorie und Chemie, Leipzig 1928.

** D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24**, 89, 1928.

Die Aufspaltung der $^2P_{3/2}$-Terme ist

$$\Delta(^2P_{3/2}) = \frac{64}{15}\mu\mu_0\frac{\overline{1}}{r^3}. \tag{5}$$

Zur Auswertung der Aufspaltung (2) der s-Terme ist es notwendig, wie oben bemerkt, die Eigenfunktion des Elektrons numerisch zu berechnen. Das habe ich für die Grundterme $6S$ des Cs und $3S$ des Na ausgeführt. Es ergab sich

$$\text{für Cs} \quad \psi^2(0) = 2{,}7 \cdot 10^{25},$$
$$\text{für Na} \quad \psi^2(0) = 2{,}45 \cdot 10^{24}.$$

Aus (2) erhalten wir jetzt, indem wir für das Bohrsche Magneton seinen Wert einsetzen und die Aufspaltungen in Wellenzahlen ausdrücken:

$$\left.\begin{aligned} \text{für Cs} \quad \Delta(6S) &= 146\,\frac{\mu}{\mu_0}\,\frac{2k+1}{k} \\ \text{für Na} \quad \Delta(3S) &= 13{,}4\,\frac{\mu}{\mu_0}\,\frac{2k+1}{k} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Zur Berechnung der Aufspaltungen (3) und (5) der p-Terme ist die Kenntnis der Eigenfunktionen, wie bereits gesagt, nicht notwendig. Man findet nämlich (vgl. § 5), daß mit genügender Annäherung

$$\frac{\overline{1}}{r^3} = \frac{\delta}{3Z\mu_0^2}, \tag{7}$$

wo δ den Energieunterschied zwischen den beiden Termen $^2P_{1/2}$ und $^2P_{3/2}$ darstellt.

Setzen wir diesen Ausdruck in (3) und (5) ein, so finden wir die folgenden Hyperfeinstrukturaufspaltungen für den $^2P_{1/2}$-Term

$$\Delta(^2P_{1/2}) = \frac{32}{9Z}\,\frac{\mu}{\mu_0}\,\delta, \tag{8}$$

für den $^2P_{3/2}$-Term

$$\Delta(^2P_{3/2}) = \frac{64}{45Z}\,\frac{\mu}{\mu_0}\,\delta. \tag{9}$$

Der erste p-Term des Cs, $6P$, hat eine elektronische Aufspaltung $\delta = 554$ Wellenzahlen; aus (8) und (9) bekommen wir also, da $Z = 55$,

$$\Delta(6\,^2P_{1/2}) = 36\,\frac{\mu}{\mu_0} \quad \text{und} \quad \Delta(6\,^2P_{3/2}) = 14\,\frac{\mu}{\mu_0},$$

alles in Wellenzahlen ausgedrückt. Die aus (6) in der Annahme $k = \frac{1}{2}$ für den Grundterm des Cs folgende Aufspaltung ist $584\,\mu/\mu_0$. Diese Aufspaltung ist also mehr als zehnmal größer als die Aufspaltungen der p-Terme. Hierdurch wird das experimentelle Ergebnis gerechtfertigt, daß man immer Dublette beobachtet, weil die viel kleineren, von den p-Termen herrührenden Strukturen nicht aufgelöst werden können.

Aus den bekannten Hyperfeinstrukturaufspaltungen (0,3 für Cs und 0,06 für Na) kann man mit Hilfe von (6) das Verhältnis μ_0/μ des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kernes berechnen, wenn man den Wert von k kennt. Die unter der Annahme von verschiedenen Werten von k für dies Verhältnis sich ergebenden Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

$k=$	$1/2$	1	$3/2$	∞
Cs	1950	1460	1300	980
Na	890	670	600	450

Wie oben bemerkt, kann der Wert von k aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Hyperfeinstrukturkomponenten gewonnen werden; der wahrscheinlichste Wert für Natrium ist $k = 1$. Wir sehen also als wahrscheinlichsten Wert des magnetischen Moments des Natriumkerns $\mu_0/670$ an.

Die in den Angaben der Tabelle möglichen Fehler rühren teilweise von der Unsicherheit der Aufspaltungsmessungen, teilweise von der statistischen Auswertung der Eigenfunktionen her. Diese letztere Fehlerquelle könnte einen Fehler von 20 bis 30 % verursachen. Die Genauigkeit der Messungen ist wahrscheinlich viel größer.

3. Es hat ein gewisses Interesse, diese Ergebnisse mit den Hypothesen zu vergleichen, welche man über den Magnetismus der Kerne machen kann. In Analogie zum Verhalten des Elektrons könnte man annehmen, wie es z. B. Jackson für den Fall $k = \frac{1}{2}$ tut, daß das magnetische Moment eines Kernes durch

$$\mu = 2k\frac{Zeh}{4\pi mc}$$

gegeben wird, wo m die Masse des Kernes darstellt. Das Verhältnis des Bohrschen Magnetons zum magnetischen Moment des Kernes würde dann

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1840\frac{M}{2Zk} = 920\frac{M}{Zk}$$

sein, wo M das Atomgewicht darstellt. Für den Fall des Cs ist $\frac{M}{Z} = 2{,}41$. Es würde sich also $\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{2220}{k}$ ergeben. Durch Vergleich mit den Ergebnissen der vorigen Tabelle würde man für k einen Wert in der Nähe von 2 erhalten. Die Hypothese scheint aber für den Fall des Natriums unhaltbar. Für dies Element ist nämlich $\frac{M}{Z} = 2{,}09$; man würde also

$\frac{\mu_0}{\mu} = \frac{1920}{k}$ bekommen. Durch Vergleich mit der Tabelle würde sich für k ein Wert von 3 bis 4 ergeben. Ein so hoher Wert von k scheint jedoch nach den Schülerschen Angaben über das Intensitätsverhältnis der Hyperfeinstrukturkomponenten ausgeschlossen.

4. In diesem letzten Teile der Arbeit wollen wir die Beweise für die bisher benutzten Formeln (2), (3), (5) und (7) kurz angeben.

Zuerst wollen wir die Theorie der Aufspaltung der s-Terme entwickeln. Für diesen Zweck schreiben wir die Diracsche relativistische Hamiltonfunktion in die Form

$$W = eV - c\alpha \times \left(p - \frac{e}{c}U\right) - (\beta + 1)\, mc^2, \tag{10}$$

wo p den Impuls des Elektrons (also den Operator $h/2\pi i$ grad) bedeutet; β und α sind bzw. ein q-Skalar und ein q-Vektor, welche als Operatoren durch die Matrizen

$$\left.\begin{aligned} \beta &= \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}; \quad \alpha_x = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \\ \alpha_y &= \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & -i \\ 0 & 0 & i & 0 \\ 0 & -i & 0 & 0 \\ i & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix}; \quad \alpha_z = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 \\ 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 \end{vmatrix} \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

dargestellt werden. Das elektrische Potential V hängt für den Fall eines Alkaliatoms nur vom Radiusvektor r ab. Um die Theorie vollständig konsequent durchzuführen, sollte man den Kern nach einer der Diracschen Theorie des Elektrons ähnlichen Methode behandeln; dies scheint aber sehr schwierig zu sein. Wir können indessen eine gemischte Methode anwenden, und zwar das Elektron mit der Diracschen Theorie, den Kern mit einer der Paulischen Theorie des Elektrons ähnlichen Methode behandeln. Zur Rechtfertigung dieses Verfahrens sei bemerkt, daß die Unterschiede zwischen der Diracschen und der Paulischen Behandlungsweise für den Fall des Kernes wegen seiner großen Masse und kleiner Geschwindigkeit praktisch verschwinden dürften.

Wir nehmen also an, daß μ_x, μ_y, μ_z die Komponenten des magnetischen Moments des Kernes darstellen. μ_x, μ_y, μ_z sind q-Zahlen mit den Eigenwerten

$$\mu,\ \frac{\mu}{k}(k-1),\ \frac{\mu}{k}(k-2),\ \ldots,\ -\frac{\mu}{k}(k-2),\ -\frac{\mu}{k}(k-1),\ -\mu. \tag{12}$$

μ_x, μ_y, μ_z genügen den Vertauschungsrelationen

$$\left.\begin{aligned} \mu_y\mu_z - \mu_z\mu_y = i\frac{\mu}{k}\mu_x;\quad \mu_z\mu_x - \mu_x\mu_z = i\frac{\mu}{k}\mu_y;\\ \mu_x\mu_y - \mu_y\mu_x = i\frac{\mu}{k}\mu_z \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

und sind mit x, y, z, p_x, p_y, p_z, α_x, α_y, α_z, β vertauschbar.

Das vom magnetischen Moment des Kernes herrührende Feld kann vom Vektorpotential $U = \frac{[\mu, r]}{r^3}$ abgeleitet werden; wir haben also

$$\left.\begin{aligned} U_x = \frac{1}{r^3}(z\mu_y - y\mu_z);\quad U_y = \frac{1}{r^3}(x\mu_z - z\mu_x);\\ U_z = \frac{1}{r^3}(y\mu_x - x\mu_y). \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

Gehen wir mit diesem Ausdruck für U in (10) ein, so finden wir

$$W = eV - c\alpha \times p - (\beta + 1)mc^2 + \frac{e}{r^3}[\alpha_x(z\mu_y - y\mu_z) + \alpha_y(x\mu_z - z\mu_x) + \alpha_z(y\mu_x - x\mu_y)]. \tag{15}$$

Das letzte Glied stellt die von der Wirkung des Kernmagnetismus herrührende Störung dar. Die Störungsenergie ist also

$$w = \frac{e}{r^3}[\alpha_x(z\mu_y - y\mu_z) + \alpha_y(x\mu_z - z\mu_x) + \alpha_z(y\mu_x - x\mu_y)]. \tag{16}$$

Wenn wir von der Wirkung des Eigenmoments des Kerns absehen, besteht jede Eigenfunktion aus vier Funktionen

$$\psi = (\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4)$$

der Ortkoordinaten x, y, z allein. Die beiden ersten dieser Funktionen, ψ_1 und ψ_2, sind sehr klein in bezug auf ψ_3 und ψ_4; in erster Näherung hat man nämlich*

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 = \frac{ih}{4\pi mc}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} - i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_4 + \frac{\partial}{\partial z}\psi_3\right\},\\ \psi_2 = \frac{ih}{4\pi mc}\left\{\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial y}\right)\psi_3 - \frac{\partial}{\partial z}\psi_4\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

ψ_3 und ψ_4 genügen in erster Näherung der gewöhnlichen nichtrelativistischen Schrödingergleichung. Sieht man von der Wirkung des Kernmoments ab, so sind die s-Terme zweifach entartet. Die beiden

* Vgl. z. B. C. G. Darwin Proc. Roy. Soc. **118**, 654, 1928.

Eigenfunktionen eines s-Terms sind bekanntlich in erster Näherung die folgenden (vier Funktionen für jede Eigenfunktion)

$$\left.\begin{aligned}\Psi_1 &= \left[\frac{ih}{4\pi mc}\cos\Theta\,\psi'(r),\quad \frac{ih}{4\pi mc}\sin\Theta\,e^{i\varphi}\psi'(r),\quad \psi(r),\quad 0\right],\\ \Psi_2 &= \left[\frac{ih}{4\pi mc}\sin\Theta\,e^{-i\varphi}\psi'(r),\quad \frac{ih}{4\pi mc}\cos\Theta\,\psi'(r),\quad 0,\quad \psi(r)\right],\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

r, Θ und φ sind Polarkoordinaten; ψ ist eine Funktion von r allein, welche in erster Näherung mit der gewöhnlichen Schrödingerfunktion des betreffenden s-Terms übereinstimmt.

Wenn man die von den $2k+1$-Orientierungsmöglichkeiten des Kerns herrührende Entartung mit berücksichtigt, wird der s-Term $2(2k+1)$-fach entartet. Die Eigenfunktion wird jetzt auch von einer anderen, den Kernspin beschreibenden Koordinate (z. B. μ_z) abhängen. Da diese $2k+1$ Eigenwerte hat, finden wir jetzt für jede Eigenfunktion $4(2k+1)$ Funktionen von x, y, z allein. Diese können zweckmäßig in der Form

$$\begin{vmatrix} \psi_{1,k} & \psi_{2,k} & \psi_{3,k} & \psi_{4,k} \\ \psi_{1,k-1} & \psi_{2,k-1} & \psi_{3,k-1} & \psi_{4,k-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{1,-k+1} & \psi_{2,-k+1} & \psi_{3,-k+1} & \psi_{4,-k+1} \\ \psi_{1,-k} & \psi_{2,-k} & \psi_{3,-k} & \psi_{4,-k} \end{vmatrix} \tag{19}$$

geschrieben werden. α_x, α_y, α_z, β operieren dann auf die vier Spalten dieses Schemas; μ_x, μ_y, μ_z operieren auf die $2k+1$-Reihen.

Als Beispiel wollen wir den Fall $k=1$ näher untersuchen. In diesem Falle sind nach (12) die Eigenwerte von μ_x, μ_y, μ_z die folgenden: μ, 0, $-\mu$. Aus den Vertauschungsrelationen (13) findet man also, daß man für μ_x, μ_y, μ_z die von den folgenden Matrizen dargestellten Operatoren nehmen kann:

$$\mu_x = \mu\begin{vmatrix} 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{1}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix};\quad \mu_y = \mu\begin{vmatrix} 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 & -\frac{i}{\sqrt{2}} \\ 0 & \frac{i}{\sqrt{2}} & 0 \end{vmatrix};\quad \mu_z = \mu\begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{vmatrix}. \tag{20}$$

μ_x, μ_y, μ_z operieren, wie oben bemerkt, auf die Reihen des Ausdrucks (19), so daß z. B.

$$\mu_x \begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} & \psi_{3,1} & \psi_{4,1} \\ \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \\ \psi_{1,-1} & \psi_{2,-1} & \psi_{3,-1} & \psi_{4,-1} \end{vmatrix}$$

$$= \frac{\mu}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \\ \psi_{1,1}+\psi_{1,-1} & \psi_{2,1}+\psi_{2,-1} & \psi_{3,1}+\psi_{3,-1} & \psi_{4,1}+\psi_{4,-1} \\ \psi_{1,0} & \psi_{2,0} & \psi_{3,0} & \psi_{4,0} \end{vmatrix}.$$

Für jeden s-Term finden wir $2 \cdot 3 = 6$ unabhängige, ungestörte Eigenfunktionen; der s-Term ist nämlich sechsfach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z. B. die folgenden nehmen

$$\begin{vmatrix} \varphi_1 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ \varphi_1 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \varphi_1 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} \varphi_2 \\ 0 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ \varphi_2 \\ 0 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} 0 \\ 0 \\ \varphi_2 \end{vmatrix},$$

wo der Kürze halber die vier Funktionen einer Reihe mit einem einzigen Symbol φ_1, φ_2 oder 0 dargestellt wurden. Die Bedeutung von φ_1 und φ_2 ist von (18) angegeben; 0 steht für die Reihe 0, 0, 0, 0.

Zur Berechnung der Termaufspaltung müssen wir jetzt, nach dem gewöhnlichen Verfahren der Störungstheorie entarteter Systeme, die die Störungsfunktion (16) darstellende sechsreihige Matrix bilden. Dies bietet jetzt keine Schwierigkeit mehr, da die Bedeutung aller in (16) vorkommenden Operatoren α_x, α_y, α_z, β, μ_x, μ_y, μ_z bereits angegeben worden ist.

Mit Beachtung von (18) und von den Formeln

$$-\int \frac{1}{r^3} \sin^2 \Theta \, \psi \, \psi' \, d\tau = \frac{2\pi}{3} \psi^2(0),$$

$$-\int \frac{1}{r^3} (1 + \cos^2 \Theta) \, \psi \, \psi' \, d\tau = \frac{8\pi}{3} \psi^2(0)$$

findet man durch eine etwas lange, aber einfache Rechnung die folgende Störungsmatrix:

$$\frac{8\pi}{3} \mu \mu_0 \psi^2(0) \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\sqrt{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & \sqrt{2} & 0 \\ 0 & -\sqrt{2} & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sqrt{2} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{vmatrix}. \tag{21}$$

Die Eigenwerte dieser Matrix geben die von dem Kernmagnetismus herrührenden Termverschiebungen an. (21) hat die folgenden Eigenwerte

$$w_1 = \frac{8\pi}{3}\mu\mu_0\psi^2(0) \text{ (vierfach)}$$

und

$$w_2 = -\frac{16\pi}{3}\mu\mu_0\psi^2(0) \text{ (zweifach).}$$

Der s-Term spaltet sich also in einen oberen, vierfach entarteten und in einen unteren, zweifach entarteten Term. Die Aufspaltung ist

$$w_1 - w_2 = 8\pi\mu\mu_0\psi^2(0). \tag{22}$$

Für einen beliebigen Wert von k findet man in ähnlicher Weise eine Aufspaltung des s-Terms in einen oberen, $2k+2$-fach entarteten und in einen unteren, $2k$-fach entarteten Term. Die Aufspaltung ist durch Formel (2) gegeben.

5. Es bleibt nur noch die Theorie der Aufspaltungen der p-Terme [Formeln (3) und (5)] anzudeuten. Wie gesagt, habe ich für die p-Terme die Paulische Theorie an Stelle der Diracschen benutzt*. Ich habe die Rechnungen eingehend für den Fall $k = \frac{1}{2}$ durchgeführt. Als Hamiltonfunktion erster Näherung nehmen wir die folgende:

$$W_0 = \frac{1}{2m}p^2 + eV - \frac{1}{2mc^2}(W_0 - eV)^2 + \frac{\mu_0}{2mc}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\sigma, M). \tag{23}$$

Die beiden ersten Glieder sind die gewöhnliche nichtrelativistische Hamiltonfunktion ohne Berücksichtigung des elektronischen Eigenmoments. Das dritte Glied stellt die Störung durch die Relativität dar; das vierte Glied gibt die Wirkung der Kopplung zwischen Bahnimpulsmoment M und Elektronspin σ an. Da σ bekanntlich durch die zweireihigen Matrizen

$$\sigma_x = \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_y = \begin{vmatrix} 0 & -1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix}, \quad \sigma_z = \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix}$$

dargestellt werden kann, spaltet sich jede Eigenfunktion, wenn man die Wirkung des Kernspins vernachlässigt, in zwei Funktionen von x, y, z allein. Als ungestörte Eigenfunktionen finden wir, wie in der gewöhnlichen Paulischen Theorie, für den zweifach entarteten ${}^2P_{1/2}$-Term

$$\left[\frac{1}{\sqrt{3}}f(r)P_0,\ \sqrt{\tfrac{2}{3}}f(r)P_1\right], \quad \left[-\sqrt{\tfrac{2}{3}}f(r)P_{-1},\ \frac{1}{\sqrt{3}}f(r)P_0\right] \tag{24}$$

wo

$$P_1 = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\Theta e^{i\varphi}, \quad P_0 = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\Theta, \quad P_{-1} = \sqrt{\frac{3}{8\pi}}\sin\Theta e^{-i\varphi}$$

* Für die ${}^2P_{1/2}$-Terme habe ich die Rechnungen auch nach der Diracschen Methode ausgeführt. Das Ergebnis ist mit dem der Paulischen Methode identisch.

die drei Kugelfunktionen erster Ordnung darstellen. Für den vierfach entarteten $^2P_{3/2}$-Term finden wir die vier Eigenfunktionen

$$[f(r)P_1, 0];\ \left[-\sqrt{\tfrac{2}{3}}f(r)P_0,\ \frac{1}{\sqrt{3}}f(r)P_1\right];$$

$$\left[\frac{1}{\sqrt{3}}f(r)P_{-1},\ \sqrt{\tfrac{2}{3}}f(r)P_0\right];\quad [0, f(r)P_{-1}]. \tag{25}$$

Die durch die Wirkung des magnetischen Moments des Kernes hinzukommende Störung besteht in der Wechselwirkung des Kernmoments mit dem Bahnimpuls M und mit dem Elektronspin. Die erste Wechselwirkungsenergie ist:

$$\frac{e}{mcr^3}\mu \cdot M$$

und die zweite, welche in der Arbeit von Hargreaves vernachlässigt wurde,

$$-\frac{\mu_0}{r^3}\sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^5}(r \cdot \sigma)(r \cdot \mu).$$

Als gesamte Störung finden wir also

$$w = \frac{e}{mcr^3}\mu \cdot M - \frac{\mu_0}{r^3}\sigma \cdot \mu + \frac{3\mu_0}{r^5}(r \cdot \sigma)(r \cdot \mu). \tag{26}$$

Wie im vorigen Falle, ist μ ein q-Vektor, dessen Komponenten den Bedingungen (12) und (13) genügen müssen. In dem von uns betrachteten Falle $k = \frac{1}{2}$ spaltet sich jede Eigenfunktion in vier Funktionen von x, y, z allein. Diese vier Funktionen schreiben wir in folgender Anordnung:

$$\begin{vmatrix} \psi_{1,1} & \psi_{2,1} \\ \psi_{1,2} & \psi_{2,2} \end{vmatrix}.$$

Die den Elektronspin darstellenden Operatoren operieren dann auf die Spalten dieses Schemas. Die das Kernmoment darstellenden Operatoren

$$\mu_x = \mu \begin{vmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix},\quad \mu_y = \mu \begin{vmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{vmatrix},\quad \mu_z = \mu \begin{vmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{vmatrix} \tag{27}$$

operieren dagegen auf die Reihen. Es ist z. B.

$$\mu_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \mu \begin{vmatrix} \psi_{12} & \psi_{22} \\ \psi_{11} & \psi_{21} \end{vmatrix};\ \sigma_x \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{21} \\ \psi_{12} & \psi_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \psi_{21} & \psi_{11} \\ \psi_{22} & \psi_{12} \end{vmatrix}.$$

Der ursprünglich zweifach entartete $^2P_{1/2}$-Term wird jetzt durch Betrachtung der beiden Orientierungsmöglichkeiten des Kernspins vier-

fach entartet. Als ungestörte Eigenfunktionen können wir z. B. die folgenden vier nehmen:

$$\left|\begin{matrix}\frac{1}{\sqrt{3}}fP_0, \sqrt{\tfrac{2}{3}}fP_1 \\ 0, \quad 0\end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix}0, \quad 0 \\ \frac{1}{\sqrt{3}}fP_0, \sqrt{\tfrac{2}{3}}fP_1\end{matrix}\right|, \quad \left|\begin{matrix}-\sqrt{\tfrac{2}{3}}fP_{-1}, \frac{1}{\sqrt{3}}fP_0 \\ 0, \quad 0\end{matrix}\right|,$$

$$\left|\begin{matrix}0 & 0 \\ -\sqrt{\tfrac{2}{3}}fP_{-1}, & \frac{1}{\sqrt{3}}fP_0\end{matrix}\right|,$$

Um die von der Störungsfunktion (26) herrührende Spaltung des $^3P_{1/2}$-Terms zu berechnen, müssen wir die die Störungsenergie darstellende vierreihige Matrix bilden. Dies geschieht jetzt ohne Schwierigkeit. Man beachte die Formeln:

$$M_x P_1 = -\frac{h\sqrt{2}}{4\pi}P_0; \qquad M_y P_1 = -i\frac{h\sqrt{2}}{4\pi}P_0; \qquad M_z P_1 = \frac{h}{2\pi}P_1,$$

$$M_x P_0 = \frac{h\sqrt{2}}{4\pi}(P_{-1} - P_1); \quad M_y P_0 = i\frac{h\sqrt{2}}{4\pi}(P_1 + P_{-1}); \quad M_z P_0 = 0,$$

$$M_x P_{-1} = \frac{h\sqrt{2}}{4\pi}P_0; \qquad M_y P_{-1} = -i\frac{h\sqrt{2}}{4\pi}P_0; \qquad M_z P_{-1} = -\frac{h}{2\pi}P_{-1}.$$

Man findet dann für den $^3P_{1/2}$-Term die folgende Störungsmatrix

$$\frac{8}{3}\mu\mu_0\frac{\bar{1}}{r^3}\begin{vmatrix}1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & -1 & -2 & 0\\ 0 & -2 & -1 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{3}\mu\mu_0\frac{\bar{1}}{r^3} \text{ (dreifach)} \quad \text{und} \quad -8\mu\mu_0\frac{\bar{1}}{r^3} \text{ (einfach).}$$

Für den $^3P_{3/2}$-Term findet man in ähnlicher Weise die Störungsmatrix:

$$\frac{8}{5}\mu\mu_0\frac{\bar{1}}{r^3}\begin{vmatrix}1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0\\ 0 & \frac{1}{3} & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0 & -\frac{4}{3} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0\\ 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & 0 & -\frac{4}{3} & 0 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0 & 2/\sqrt{3} & 0 & 0 & \frac{1}{3} & 0\\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1\end{vmatrix}$$

mit den Eigenwerten:

$$\frac{8}{5}\mu\mu_0\overline{\frac{1}{r^3}} \text{ (fünffach)} \quad \text{und} \quad -\frac{8}{3}\mu\mu_0\overline{\frac{1}{r^3}} \text{ (dreifach).}$$

Es ergibt sich also, daß der $^2P_{1/2}$-Term sich in einen oberen, dreifach entarteten und in einen unteren einfachen Term spaltet; die Aufspaltung ist durch Formel (3) gegeben. Der $^2P_{3/2}$-Term spaltet sich in einen oberen, fünffach entarteten und in einen unteren, dreifach entarteten Term; die Aufspaltung ist (5).

Es bleibt nur Formel (7) zu beweisen. Für diesen Zweck bemerken wir, daß der Energieunterschied zwischen den beiden Termen $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ durch die Wirkung des elektronischen Eigenmoments, bekanntlich

$$\delta = -\frac{3\mu_0 h}{4\pi m c}\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}}$$

ist. Wir finden also

$$\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = -\frac{4\pi m c}{3\mu_0 h}\delta. \tag{28}$$

In der Nähe des Kernes hat man aber $V = Ze/r$, also

$$\frac{1}{r}\frac{dV}{dr} = -Ze\frac{1}{r^3}.$$

Da nun die für die Bildung des Mittelwerts (28) wichtigen Glieder von der nächsten Nähe des Kerns herrühren, finden wir mit genügender Annäherung

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = -\frac{1}{Ze}\overline{\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}} = \frac{4\pi m c}{3\mu_0 Z e h}\delta,$$

d. h.

$$\overline{\frac{1}{r^3}} = \frac{\delta}{3Z\mu_0^2};$$

diese Formel ist mit (7) identisch. Für den Fall des ersten p-Terms des Cs ist der aus (7) sich ergebende Wert nur etwa 4% kleiner als der genaue Wert.

Zusatz bei der Korrektur.

1. Inzwischen habe ich auch für die $^2P_{3/2}$-Terme Formel (5) mit der Diracschen Theorie des Elektrons bestätigen können.

Auch für die p-Terme kann ich jetzt die Hyperfeinstrukturaufspaltungen für einen beliebigen Wert des Eigenmoments k des Kernes angeben.

Für die $^2P_{1/2}$-Terme findet man eine Aufspaltung in einem oberen $2k+2$-fach und in einem unteren $2k$-fach entarteten Term; die Aufspaltung ist:

$$\Delta(^2P_{1/2}) = \frac{2k+1}{k}\,\frac{8}{3}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}.$$

Für die $^2P_{3/2}$-Terme bekommt man eine Aufspaltung in zwei, drei oder vier Terme, je nachdem $k = {}^1/_2$, $k = 1$ oder $k > 1$. In diesem letzteren Falle sind die Abstände der vier Terme vom ungestörten Term die folgenden:

$$\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r_3}}, \qquad \left(\frac{1}{3}-\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}},$$

$$-\left(\frac{1}{3}+\frac{4}{3k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}, \qquad -\left(1+\frac{1}{k}\right)\frac{8}{5}\,\mu\mu_0\,\overline{\frac{1}{r^3}}.$$

Die statistischen Gewichte dieser vier Terme sind

$$2k+4, \quad 2k+2, \quad 2k, \quad 2k-2.$$

Für $k = 1$ fehlt der letztere und für $k = \frac{1}{2}$ fehlen die beiden letzteren dieser vier Terme. Alle diese Ergebnisse sind mit den gewöhnlichen Regeln für die Kopplung der Quantenvektoren in Einklang.

2. In einer kürzlich erschienenen Notiz geben Filippow und Groos (Naturw. **17**, 121, 1929) die Hyperfeinstrukturen des Rubidiums an. Auch für Rb besteht die Hyperfeinstruktur der Hauptserienlinien in einer Aufspaltung in zwei Komponenten. Der Komponentenabstand beträgt 0,114 Wellenzahlen. Durch Daten, welche mir freundlicherweise von Prof. Dr. Hartree brieflich mitgeteilt wurden, habe ich für den Grundterm des Rb $\psi^2(0) = 8{,}8 \cdot 10^{24}$ berechnen können. Man findet dann

$$\frac{2k+1}{k}\,\frac{\mu}{\mu_0} = 0{,}0024.$$

Wir bekommen also für Rb:

$$\frac{\mu_0}{\mu} = 1700,\ 1300,\ 1100, \ldots, 840,$$

für

$$k = {}^1/_2,\ 1,\ {}^3/_2, \ldots, \infty.$$

Über die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung in Kristallen (klassische Theorie).

Von **L. Mandelstam, G. Landsberg** und **M. Leontowitsch** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Die Lichtzerstreuung in einem Kristall wird als Beugung an den elastischen Schwingungen des Kristalls gedeutet. Bei der Streuung ändert sich die Frequenz des Lichtes um ω_0 ($\omega_0 =$ die Frequenz der für den betrachteten Streuprozeß maßgebenden elastischen Schwingung). Gehört die Schwingung dem akustischen Spektrum des Kristalls an, so ist diese Frequenzänderung klein und von der Streurichtung abhängig; gehört aber diese Schwingung dem ultraroten Spektrum an, so liegt der Fall der Kombinationsstreuung vor (Frequenzänderung verhältnismäßig groß und von der Streurichtung praktisch unabhängig).

§ 1. Das Auftreten von Trabanten bei der molekularen Lichtzerstreuung wird gewöhnlich in der Lichtquantensprache gedeutet.

Wir sind der Meinung, wie übrigens allgemein angenommen wird, daß eine Theorie, die tief in die ganze Erscheinung eingreift, quantentheoretischer Natur sein muß, namentlich läßt sich das Gebiet tiefer Temperaturen kaum klassisch behandeln. Es ist aber andererseits wohl anzunehmen, daß man für sehr hohe Temperaturen mit einer klassischen Theorie wenigstens formal auskommen kann.

Eine ganz natürlich sich ergebende Weiterführung des der gewöhnlichen klassischen Theorie zugrunde liegenden Gedankens macht es in der Tat möglich, auch Frequenzänderungen in den Rahmen der klassischen Theorie einzuordnen, so daß diese Theorie ein zwar beschränkt gültiges, aber im Rahmen ihrer Gültigkeit ein einheitliches und einfaches Bild der Erscheinung der Lichtzerstreuung liefert. Es treten dabei gewisse Züge der Lichtzerstreuung hervor, die einen heuristischen Wert haben können.

Nach der klassischen Theorie ist bekanntlich die Lichtzerstreuung durch die statistischen Dichteschwankungen und die damit verbundenen Brechungsexponentänderungen bedingt. Von den Änderungen, welche der Brechungsexponent infolge der Formänderung erfährt, wollen wir hier der Kürze halber absehen.

Die rechnerische Behandlung lehnt sich an die Debyesche Auffassung an. Der Kristall wird als Kontinuum angesehen. Sein elastisches Spektrum ist rein akustisch. Der atomistischen Struktur wird dadurch Rechnung getragen, daß dies Spektrum nach der $3N$-ten Schwingung abgebrochen wird. Wir wollen hier mit stehenden Wellen operieren. Man kann ebensogut von fortlaufenden sprechen.

Für die Lichtzerstreuung kommen allerdings die hohen Schwingungen überhaupt nicht in Betracht. Nur diejenigen Schwingungen sind maßgebend, deren akustische Wellenlänge nicht klein im Vergleich mit der optischen ist. Das in einer bestimmten Richtung ϑ gegen den einfallenden Strahl zerstreute Licht kann nämlich aufgefaßt werden als derjenige Teil des einfallenden Lichtes, welcher an den ebenen stehenden Schwingungen reflektiert wird, deren Normale in die Halbierende des Winkels ϑ fällt und deren akustische Wellenlänge Λ mit der optischen λ des einfallenden Lichtes durch die Beziehung

$$\lambda = 2\Lambda \sin\frac{\vartheta}{2} \tag{1}$$

verknüpft ist. Man macht hier genau dieselbe Überlegung (unter Berücksichtigung der Sinusverteilung), welche bei den Röntgenstrahlen zur Braggschen Formel führt. Dabei wird das Problem statisch behandelt, d. h. es wird von den zeitlichen Änderungen der Dichte innerhalb einer stehenden Schwingung abgesehen und einfach mit einem statistischen Mittelwert des Amplitudenquadrats als Funktion von T gerechnet.

Auf diese Weise erhält man die bekannten Formeln für die Intensität des gestreuten Lichtes. Dabei ergibt sich selbstverständlich, daß die Wellenlänge bei der Streuung unverändert bleibt.

Nun scheint es aber, daß, soweit man an der Debyeschen Auffassung konsequent festhält, man gerade die zeitliche Änderung der Dichte in der stehenden Welle berücksichtigen muß. Die Amplitude des reflektierten (gestreuten) Lichtes ist also eine periodische Zeitfunktion. Dies bedeutet aber nichts anderes, als daß das Streulicht, welches beim Einfallen eines monochromatischen Strahles entsteht, als Dublett erscheinen muß, und zwar sind die entsprechenden Frequenzen gleich $\nu = \nu_0 \pm \omega$, wo mit ν_0 die Frequenz der einfallenden und mit ω die Frequenz der akustischen Schwingung bezeichnet ist.

Bedeutet v die Schallgeschwindigkeit und berücksichtigt man (1), so wird

$$\nu = \nu_0 \pm 2\nu_0 \frac{v}{V} \sin\frac{\vartheta}{2} \tag{2}$$

(V = Lichtgeschwindigkeit im Medium). Die Größe der Aufspaltung hängt somit von der Beobachtungsrichtung ab.

Diese Überlegungen beziehen sich auf einen idealen Fall von ungedämpften akustischen Schwingungen. Außerdem liegt die Voraussetzung zugrunde, daß die Dimension des Streuvolumens groß ist im Vergleich zu λ. Ist diese letztere Bedingung nicht erfüllt, so tragen zur Streuung in einer

vorgegebenen Richtung nicht nur diejenigen Wellen bei, bei welchen Λ mit λ durch die Relation (1) verbunden ist, wodurch sich eine unscharfe Spaltung ergibt.

Beim Quarz ist für $\vartheta = 90^0$ (annähernd)

$$\frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} = \frac{1}{30000},$$

also eine an sich gut beobachtbare Größe. Es ist also vom Standpunkt der gewöhnlichen Theorie eine Feinstruktur bzw. eine der Formel entsprechende Verbreiterung der Linien im Streuspektrum zu erwarten*. Diesbezügliche Versuche sind im Gange.

Abgesehen von dieser Frequenzänderung bleiben die Resultate der gewöhnlichen Theorie, solange man von der Debyeschen Auffassung ausgeht, bestehen. Die Sachlage wird eine andere, sobald man der Gitterstruktur der Kristalle Rechnung trägt.

Das elastische Spektrum der Gitterschwingungen kann bekanntlich als aus zwei Teilen zusammengesetzt betrachtet werden, einem akustischen und einem optischen nach der Bornschen Bezeichnung. Wir wollen letzteren hier zweckmäßig als den ultraroten Teil bezeichnen. Zum Streulicht trägt außer dem oben behandelten akustischen auch der ultrarote Teil des Spektrums bei. Auch hier, und das ist der wesentliche Punkt, sind nämlich Schwingungen vorhanden mit großen, im Vergleich zum Molekülabstand, Wellenlängen Λ, die in das Gebiet der optischen Wellenlängen fallen. Es ist also auch hier die Vorbedingung für die sich summierenden Reflexionen vorhanden. Es handelt sich dabei allerdings nicht um Dichteschwankungen, sondern um Änderungen der gegenseitigen Abstände der Gitteratome bzw. Atomkomplexe gegeneinander (Strukturschwankungen). Nimmt man an, daß diese Verschiebungen mit einer Änderung der Brechungsexponenten verbunden sind, so wird die oben erwähnte Reflexion tatsächlich stattfinden. Zu dem Streulichtspektrum der fein gespaltenen bzw. verbreiterten Hauptlinien kommt also noch die durch den ultraroten Teil des elastischen Spektrums bedingte Streuung hinzu.

Wesentlich ist nun, daß (im Vergleich zum Abstand der Gitterpunkte) großen Wellenlängen Λ dieses Spektrums eine Frequenz zukommt, die fast unabhängig von Λ ist und mit einer der Reststrahlenfrequenz ω_{0j}

* Schon L. Brillouin (Ann. de phys. **17**, 88, 1922) hat auf die der Formel (2) entsprechende Frequenzänderung bei der Reflexion (bzw. Beugung) des Lichtes an akustischen Wellen aufmerksam gemacht (Reflexion am bewegten Spiegel), und einer von uns (Mandelstam) hat in einer anderen Weise dies Problem wie ein analoges, mit dem Diffusions- bzw. Wärmeleitungsprozeß verbundenes behandelt.

übereinstimmt. Im Tempo dieser Frequenz wird sich also die Amplitude des Streulichtes ändern. Das bedeutet, daß im Streulicht die beiden Frequenzen

$$\nu = \nu_0 \pm \omega_{0j}$$

zum Vorschein kommen.

Wegen der praktischen Unabhängigkeit der Frequenz des ultraroten Teiles des elastischen Spektrums von A ist diese Aufspaltung oder, anders ausgedrückt, die Wellenlänge der Trabanten vom Beobachtungswinkel praktisch unabhängig. Man sieht somit, daß die Berücksichtigung des ultraroten Teiles des elastischen Spektrums das Auftreten der Trabanten tatsächlich fordert und sie somit ungezwungen in den Rahmen der klassischen Theorie einfügt.

Die Intensitäten des roten und violetten Trabanten ergeben sich dabei als untereinander nahezu gleich. Das steht insofern nicht im Widerspruch mit der Erfahrung, als einerseits die klassische Theorie von vornherein auf hohe Temperaturen beschränkt bleiben muß, und man andererseits aus Erfahrung weiß, daß das Verhältnis der Intensitäten des violetten und roten Trabanten, das immer < 1 ist, tatsächlich mit der Temperatur stark anwächst.

Bei der rechnerischen Behandlung des Problems werden wir uns hauptsächlich auf die von den Strukturschwankungen herrührende Streuung beschränken.

§ 2. Über die Änderungen des Brechungsexponenten des Kristalls bei den Strukturschwankungen. Wir nehmen an, daß die durch eine Verzerrung des Gitters hervorgerufene Änderung des optischen Dielektrizitätstensors ε_{xy} (in erster Annäherung) linear von den Verschiebungen u_r der Gitterelemente abhängt und sich folgendermaßen darstellen läßt:

$$\left.\begin{aligned} \Delta\varepsilon_{xx} &= \sum_r (g^r_{xx} u_r), \\ \Delta\varepsilon_{xy} &= \sum_r (g^r_{xy} u_r), \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

wo u_r die Verschiebung der r-ten Partikel der Elementarzelle des Gitters ist.

Unter $(g^r_{xy} u_r)$ soll nämlich $\sum_\xi g^r_{xy,\xi} u_{r\xi}$ (der Index ξ nimmt die Werte x, y, z an) verstanden werden. Die Größen $g^r_{xy,\xi}$ bilden bei fixierten r einen Tensor dritten Ranges.

Die Symmetrie der Kristallstruktur bedingt, daß in vielen Fällen bestimmte Koeffizienten g^r_{xy} verschwinden müssen. Das wird z. B. dann der Fall sein, wenn die Struktur, die durch die Verrückung u_r entsteht, mit der Struktur, die durch die Verrückung $-u_r$ entsteht, identisch ist.

Für die Gitter vom Typus NaCl und $CaCl_2$ ist das für alle möglichen Verschiebungen der Fall. Wie aus folgendem ersichtlich wird, liegt darin die Erklärung der Abwesenheit der Trabanten bei diesen Kristallen*.

Andererseits gibt es sicherlich auch Fälle, in welchen die Größen g^r_{xy} von Null verschieden sind. Das ist z. B. der Fall bei Kristallen, welche Atomgruppen mit tetraedrischer Struktur enthalten. Bei solchen Atomgruppen ist eine Verschiebung der Atome nach innen von der Verschiebung nach außen wesentlich verschieden. (Beispiel: Kristalle, die die SO_4-Gruppe enthalten; die CO_3-Gruppe in Kalkspat.)

Es ist noch zu bemerken, daß die Größen g^r_{xy} z. B. die Bedingungen erfüllen müssen, die die Unveränderlichkeit des Dielektrizitätstensors bei den Translationen des Kristalls als ganzen ausdrücken. Diese Bedingungen lauten

$$\sum_r g^r_{xy} = 0.$$

Die Änderungen des Brechungsexponenten bei der Gitterdeformation haben mehrere Ursachen. Die erste von ihnen ist die Änderung des Lorentzschen Gliedes, das für ein kubisches D-Gitter gleich $\frac{4\pi}{3} P$ ist. Im allgemeinen Falle wird dies Glied durch eine lineare Vektorfunktion von P ersetzt, deren Koeffizienten von der Struktur der Elementarzelle abhängen. Aber diese Ursache ist wahrscheinlich nicht die einzige. Das kann man vielleicht daraus schließen, daß die durch Druckbeanspruchung verursachte Änderung des Brechungsexponenten der (regulären) Kristalle (z. B. NaCl, $CaCl_2$) dem Lorenz-Lorentzschen Gesetz $\left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = A\varrho\right)$ nicht folgt.

§ 3. Die Berechnung der Lichtzerstreuung. Nach Born** können wir die Schwingungen des Kristallgitters folgendermaßen nach den Eigenschwingungen entwickeln:

$$u_r = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{jk} a_{rj} p_j \cos(\omega_j t + \varphi_j) \cos(k\mathfrak{r}). \tag{4}$$

Hier ist r der Radiusvektor der Elementarzelle, k der Phasenvektor, N ein Normierungsfaktor, der der gesamten Zahl der Zellen in dem Kristall gleich ist, p_j die Amplituden der Eigenschwingungen und a_{rj} die Eigen-

* Die Abwesenheit der Trabanten bei NaCl usw. hat bereits Cl. Schaefer durch Symmetriegründe erklärt, vgl. ZS. f. Phys. **54**, 153, 1929.

** M. Born, Enz. d. math. Wiss. **25**, 594 (Atomtheorie des festen Zustandes).

vektoren, die die Richtungen der Eigenschwingungen bestimmen. Diese letzteren sind durch die Bedingungen

$$\sum_r m_r a_{rj} a_{rj'} = \delta_{jj'} = \begin{cases} 0 & j \neq j' \\ 1 & j = j' \end{cases}$$

normiert, wo m_r die Masse der r-Partikel bedeutet. Wir werden in folgendem auf die Abhängigkeit der Eigenvektoren von der Wellenlänge verzichten; die Berücksichtigung dieser Abhängigkeit kann natürlich einige Modifikationen in die folgenden Betrachtungen bringen.

Die Schwingungen des Debyeschen „akustischen" Gebietes sind in der Entwicklung einbegriffen. Da uns aber hier nur der „ultrarote" Teil des elastischen Spektrums interessiert, werden wir annehmen, daß in der Entwicklung

$$\omega_j = \omega_{0j} + \bar{\omega}_j k + \bar{\bar{\omega}}_j k^2 + \cdots \tag{5}$$

($k = |\boldsymbol{k}|$ = Wellenzahl) ω_{0j} von Null verschieden ist. Da wir aber im weiteren nur die Eigenschwingungen, die zu einer bestimmten Eigenfrequenz ω_{0j} gehören, betrachten werden, lassen wir den Index j fort.

Um die Sache nicht zu komplizieren, wollen wir die Doppelbrechung des Streulichtes in den Rechnungen nicht ausdrücklich berücksichtigen. Dies ist insofern erlaubt, als wir uns bei den Beobachtungen des Polarisationszustandes auf bestimmte Richtungen sowieso beschränken müssen. Die Berechnung des Streulichtes können wir in bekannter Weise mit Hilfe der Einführung einer fiktiven elektromotorischen Kraft $\boldsymbol{F}$ durchführen:

$$\varepsilon_0 F_x = \Delta\varepsilon_{xx} \cdot E_x^0 + \Delta\varepsilon_{xy} E_y^0 + \Delta\varepsilon_{xz} E_z^0. \tag{6}$$

ε_0 ist die (mittlere) optische Dielektrizitätskonstante des Kristalls. Wir nehmen an, daß der elektrische Vektor $\boldsymbol{E}^0$ des in der Richtung der x-Achse einfallenden Lichtes den Winkel χ mit der y-Achse bildet:

$$E^0 = \cos(\nu_0 t - s_0 x), \quad \text{wo} \quad s_0 = |\boldsymbol{s}_0| = \frac{\nu}{V} = \frac{\nu\sqrt{\varepsilon_0}}{c}.$$

Durch Einsetzen der Ausdrücke für $\Delta\varepsilon_{xx}$, $\Delta\varepsilon_{xy}$ ... aus (3) und (4) in (6) bekommt man

$$\varepsilon_0 F_x = \frac{1}{2\sqrt{N}} \sum_{r,k} \{(\boldsymbol{g}^r_{xz} \boldsymbol{a}_r) \sin\chi + (\boldsymbol{g}^r_{xy} \boldsymbol{a}_r) \cos\chi\} p \cos(\boldsymbol{kr}) \left\{ \begin{array}{l} \cos\{(\nu_0 + \omega)t - s_0 x + \varphi\} \\ + \cos\{(\nu_0 - \omega)t - s_0 x - \varphi\} \end{array} \right\}.$$

Hier sind nur die zu einer bestimmten Frequenz ω_0 gehörigen Glieder angegeben. Die Summation ist nach r über alle Atome der Elementarzelle und nach $\boldsymbol{k}$ über alle möglichen Werte des Phasenvektors erstreckt.

Für den elektrischen Vektor des durch ein Volumenelement $d\tau$ in der Richtung der y-Achse zerstreuten Lichtes erhalten wir

$$\left.\begin{aligned}
&\boldsymbol{E} = \frac{d\tau}{4\pi R}\left\{\nabla\,\mathrm{div} - \frac{1}{V^2}\frac{\partial^2}{\partial t^2}\right\}\boldsymbol{F}\left(t-\frac{R}{V}\right),\\
&\text{also}\\
&E_x = \frac{d\tau}{8\pi c^2 R\sqrt{N}}\sum_{rk}\left\{(\boldsymbol{g}^r_{xy}\boldsymbol{a}_r)\cos\chi + (\boldsymbol{g}^r_{xy}\boldsymbol{a}_r)\sin\chi\right\} p\cos(\boldsymbol{k}\boldsymbol{r})\\
&\qquad\left[(\nu_0+\omega)^2\cos\left\{(\nu_0+\omega)\left(t-\frac{R}{V}\right)-s_0 x+\varphi\right\}\right.\\
&\qquad\left.+(\nu_0-\omega)^2\cos\left\{(\nu_0-\omega)\left(t-\frac{R}{V}\right)-s_0 x-\varphi\right\}\right];\\
&E_z = \frac{d\tau}{8\pi c^2 R\sqrt{N}}\sum_{rk}\left\{(\boldsymbol{g}^r_{zy}\boldsymbol{a}_r)\cos\chi + (\boldsymbol{g}^r_{zz}\boldsymbol{a}_r)\sin\chi\right\}\left[\cdots\right];\\
&E_y = 0.
\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

R ist die Entfernung des Aufpunktes von dem Volumenelement $d\tau$.

Das Streulicht besteht also aus den Frequenzen $\nu_0+\omega$ und $\nu_0-\omega$. Das Verhältnis der Amplituden ist gleich $\left(\frac{\nu+\omega}{\nu-\omega}\right)^2$. Es ist also nahezu gleich 1, wenn $\omega < \nu_0$ ist. Im folgenden beschränken wir uns auf die Betrachtung der Frequenz $\nu = \nu_0 - \omega$, für andere Trabanten (für welche $\nu = \nu_0 + \omega$) sind die Verhältnisse ganz analog.

Es ist nicht schwer zu zeigen, daß die Abhängigkeit der Amplitude des Streulichtes von dem Streuwinkel der gewöhnlichen Rayleighschen Theorie entspricht.

Wir gehen jetzt zu der Behandlung der Lichtstreuung durch ein kugelförmiges, gegen die Wellenlänge des Lichtes großes Volumen $\tau = \frac{4\pi}{3}\varrho^3$ über. Wir können (7) folgendermaßen umformen:

$$E_z = \frac{d\tau}{8\pi c^2 R\,2\sqrt{N}}\cdot\sum\left\{(\boldsymbol{g}_{zy}\boldsymbol{a}_r)\cos\chi + (\boldsymbol{g}_{zz}\boldsymbol{a}_r)\sin\chi\right\}$$
$$\left\{\cos(\nu t_1 - (\mathfrak{x}\boldsymbol{r}) - \varphi_1) + \cos(\nu t_1 - (\mathfrak{y}\boldsymbol{r}) - \varphi_2)\right\} p\nu^2, \quad (8)$$

wo $t_1 = t - \frac{R_0}{V}$; R_0 ist die Entfernung vom Aufpunkt bis zum Mittelpunkt des Volumens τ, es ist weiter

$$\mathfrak{x} = \boldsymbol{s}_0 - \boldsymbol{s} - \boldsymbol{k}; \quad \mathfrak{y} = \boldsymbol{s}_0 - \boldsymbol{s} + \boldsymbol{k}.$$

φ_1 und φ_2 sind neue Phasenkonstanten. Integrieren wir (8) über das Volumen τ, so erhalten wir

$$\left.\begin{aligned} E_x &= \frac{\tau}{8\pi c^2 R_0}(G_{xz}\sin\chi + G_{xy}\cos\chi) \\ &\quad \sum_k p\nu^2 \frac{Q(\mathfrak{x}\varrho)\cos(\nu t_1 - \varphi_1) + Q(\mathfrak{y}\varrho)\cos(\nu t_1 - \varphi_2)}{2\sqrt{N\alpha^3}}, \\ E_z &= \frac{\tau}{8\pi c^2 R_0}(G_{zz}\sin\chi + G_{zy}\cos\chi) \\ &\quad \sum_k p\nu^2 \frac{Q(\mathfrak{x}\varrho)\cos(\nu t_1 - \varphi_1) + Q(\mathfrak{y}\varrho)\cos(\nu t_1 - \varphi_2)}{2\sqrt{N\alpha^3}}, \end{aligned}\right\} \quad (9)$$

wo

$$G_{xz} = \sqrt{\alpha^3}\,(\mathfrak{g}^r_{xz}\mathfrak{a}_r) \text{ usw.}, \quad Q(x) = \frac{3}{x^3}(\sin x - x\cos x), \quad \mathfrak{x} = |\mathfrak{x}|; \quad \mathfrak{y} = |\mathfrak{y}|$$

und α^3 das Volumen der Elementarzelle ist. Die Größen G_{xy} charakterisieren also die Änderung des Brechungsexponenten, welche mit einer bestimmten Eigenschwingung verbunden ist. Für verschiedene Eigenfrequenzen ω_0 haben die $G_{\alpha\beta}$ verschiedene Werte. Sie sind für die Intensität und Polarisation der Kombinationsstreuung maßgebend.

Da die Funktion $Q(x)$ mit zunehmendem Argument sehr schnell abnimmt, so wird $Q(\mathfrak{x}\varrho)$ bei genügend großem ϱ praktisch nur für sehr kleine Werte von $\mathfrak{x}$ bzw. $\mathfrak{y}$ von Null verschieden sein. Daraus folgt, daß in einer vorgegebenen Richtung nur diejenigen elastischen Wellen Licht zerstreuen, deren Phasenvektor $\boldsymbol{k}$ den Bedingungen $\mathfrak{x} = 0$ bzw. $\mathfrak{y} = 0$ genügt. Für verschiedene Streurichtungen werden diese Bedingungen durch verschiedene $\boldsymbol{k}$ erfüllt sein. Da aber ω eine Funktion von k ist, (5), wird für verschiedene Richtungen die Frequenz des Streulichtes $\nu = \nu_0 \pm \omega$ verschiedene Werte haben. Diese Abhängigkeit der Streufrequenz ν von der Richtung ist aber unwesentlich, weil ω für Wellenlängen von der Größenordnung der optischen nur sehr wenig von k abhängt. Wir werden daher diese Abhängigkeit vernachlässigen und einfach $\omega = \omega_0$ setzen *.

* Das bedeutet mit anderen Worten, daß man mit genügender Genauigkeit annehmen kann, daß jede Kristallzelle in ihren Schwingungen von den übrigen unabhängig ist.

Wir werden jetzt das Verhältnis der Intensität des Streulichtes (der Frequenz ν) J zu der Intensität des einfallenden Lichtes J_0 berechnen. Wir erhalten aus (9)

$$\frac{J(\nu)}{J_0(\nu_0)} = \frac{\overline{E_x^2} + \overline{E_z^2}}{} = \frac{\tau^2}{(8\pi c^2 R_0)^2} G \sum_k p^2 \nu^4 \frac{Q^2(\mathfrak{x}\varrho) + 2\,Q(\mathfrak{x}\varrho)\,Q(\mathfrak{y}\varrho)\cos(\varphi_1 - \varphi_2) + Q^2(\mathfrak{y}\varrho)}{4N\alpha^3},$$

wo

$$G = (G_{xz}\sin\chi + G_{xy}\cos\chi)^2 + (G_{zz}\sin\chi + G_{zy}\cos\chi)^2$$

ist. Bei der Mittelwertbildung berücksichtigen wir die Tatsache, daß die Glieder mit den Produkten von cos (...), die zu verschiedenen k gehören, gleich Null sind. Den Faktor $p^2\nu^4$ können wir vor das Summenzeichen setzen und ihn für den Wert etwa $\omega = \omega_0$ nehmen, da wir, wie schon eben bemerkt wurde, die Abhängigkeit ω von k nicht berücksichtigen.

Außerdem ist

$$\sum_k Q^2(\mathfrak{x}\varrho) = \frac{N\alpha^3}{(2\pi)^3} \int_{-\frac{\pi}{a}}^{+\frac{\pi}{a}} \int\int\int dk_x\, dk_y\, dk_z\, Q^2(\mathfrak{x}\varrho) = \frac{N\alpha^3}{\tau};$$

$$\sum_k Q(\mathfrak{x}\varrho)\,Q(\mathfrak{y}\varrho)\cos(\varphi_1 - \varphi_2) = 0 \quad \text{(annähernd)}.$$

Da p die Amplitude der Eigenschwingung ist, haben wir $\frac{1}{2}\omega_0^2 p^2 = \overline{W}$ = mittlere Energie des Oszillators. Die relative Intensität des Streulichtes ist also gleich

$$\frac{J(\nu)}{J_0(\nu_0)} = \frac{G\nu^4\tau}{(8\pi c^2 R_0)^2} \frac{\overline{W}}{\omega_0^2}. \tag{10}$$

Man sieht, daß dieser Ausdruck von dem Werte für $\overline{W}$ abhängt. Das Verhalten der Intensität der Trabanten wird also unter anderem durch die Größe der Nullpunktsenergie bestimmt.

Da die Koeffizienten $g^r_{\alpha\beta}$ bzw. $G_{\alpha\beta}$ nicht bekannt sind, können wir die numerische Größe der Intensität des Streulichtes nicht ausrechnen*.

§ 4. Die Polarisation des Streulichtes. Die Richtung des elektrischen Vektors des in der Richtung der y-Achse zerstreuten Lichtes soll durch den Winkel ψ gekennzeichnet werden, welchen sie mit der z-Achse bildet. Wir erhalten aus (9)

$$\operatorname{tang}\psi = \frac{E_x}{E_z} = \frac{G_{xz}\sin\chi + G_{xy}\cos\chi}{G_{zz}\sin\chi + G_{zy}\cos\chi}. \tag{11}$$

* Eine allerdings ziemlich grobe Schätzung ergibt die richtige Größenordnung (einige Prozent der Intensität der Grundlinien).

Ist die in Betracht kommende Eigenschwingung keine mehrfache, so sind die Eigenvektoren a_r und daher auch $G_{\alpha\beta}$ eindeutig bestimmt. Das Streulicht ist linear polarisiert, seine Schwingungsrichtung ist durch (11) bestimmt.

Es gibt aber Fälle, in denen die Eigenvektoren a_r nicht mehr eindeutig bestimmt sind. Man nennt dann die Eigenschwingung mehrfach. In diesem Falle sind auch die $G_{\alpha\beta}$ in gewissem Maße unbestimmt. Das weist auf die Möglichkeit einer teilweisen Depolarisation des Streulichtes hin.

Für den Vergleich mit dem Experiment liegen die Messungen von Cabannes* und Menzies** an Quarz vor. Sie haben zwei Fälle untersucht, daß nämlich der (unpolarisierte) einfallende Strahl parallel bzw. senkrecht der optischen Achse des Kristalls gerichtet ist. Sie haben bei der senkrechten Beobachtungsrichtung gefunden, daß die stärksten (48,1 μ, 21,5 μ) Trabanten linear in derselben Richtung wie die Grundlinien polarisiert sind (Schwingungsrichtung entlang der z-Achse, „normale" Polarisation), andere aber senkrecht dazu („anomale" Polarisation). Die Polarisation einiger Trabanten (9,4 und 8,6 μ) fällt verschieden aus, je nachdem die optische Achse parallel oder senkrecht zu dem einfallenden Strahl gerichtet ist. Einige Trabanten sind bei einer (81 μ, 24,7 μ), andere (120 μ) bei beiden Kristallorientierungen unpolarisiert.

Vom Standpunkte der angegebenen Theorie können wir folgendes zur Deutung dieser Versuchsergebnisse bemerken. Um die Entstehung der „normal" polarisierten Trabanten zu erklären, genügt es anzunehmen [wie aus (11) ersichtlich ist], daß die Hauptachsen des Tensors $G_{\alpha\beta}$ die Richtungen der xyz-Achsen haben. Es ist aber zu bemerken, daß die Richtungen der Hauptachsen des Tensors $G_{\alpha\beta}$ im allgemeinen Falle nicht mit den kristallographischen Achsen des Kristalls zusammenzufallen brauchen. Das folgt aus der Tatsache, daß das gemeinsame Vorzeichen der sämtlichen Eigenvektoren a_r und daher auch das gemeinsame Vorzeichen sämtlicher Komponenten von $G_{\alpha\beta}$ keine physikalische Bedeutung hat. Wie aus (10) und (11) ersichtlich ist, können nämlich die Vorzeichen aller Komponenten von $G_{\alpha\beta}$ ohne Änderung der Intensität und Polarisation des Streulichtes gleichzeitig geändert werden.

Aus diesen Gründen sind die üblichen Betrachtungen, mit deren Hilfe man das Zusammenfallen der Hauptachse eines die Eigenschaften

* J. Cabannes, C. R. **188**, 249, 1929.
** A. Menzies, Phil. Mag. **8**, 511, 1929 (Oktober).

des Kristalls charakterisierenden Tensors mit der optischen Achse beweist, auf den Tensor $G_{\alpha\beta}$ nicht anwendbar.

Das alles gilt für einfache (nicht mehrfache) Eigenschwingungen, für welche die Komponenten des Tensors $G_{\alpha\beta}$ bis auf das gemeinsame Vorzeichen eindeutig bestimmt sind.

Um die Entstehung der „anomal" polarisierten Trabanten (Schwingungsrichtung x-Achse) zu erklären, muß man annehmen, daß für diese Trabanten $G_{xz} = G_{yy} = G_{zz} = G_{xy} = 0$ und $G_{zx} \neq 0$, $G_{zy} \neq 0$ ist. Im Falle des unpolarisierten einfallenden Lichtes bekommt man bei dieser Form von $G_{\alpha\beta}$ folgendes Verhalten. Nach (6) und (9) haben wir

$$E_x \sim G_{xy}E_y^0 + G_{xz}E_z^0 = G_{xz}E_z^0,$$
$$E_z \sim G_{zy}E_y^0 + G_{zz}E_z^0 = G_{yz}E_y^0.$$

Die Trabanten sind also teilweise depolarisiert.

Wird der Kristall um die y-Achse um 90^0 gedreht, so daß die Kristallrichtung, welche früher die Richtung der z-Achse hatte, jetzt in die Richtung der x-Achse fällt, so müssen wir in dem vorstehenden Ausdruck die Indizes z und x in allen $G_{\alpha\beta}$ miteinander vertauschen. Wir erhalten dann

$$E_x \sim G_{zy}E_y^0 + G_{zx}E_z^0$$
$$E_z \sim G_{xy}E_y^0 + G_{xx}E_z^0 = 0,$$

Das Licht ist also „anomal" polarisiert.

Man kann den erläuterten Fall durch folgendes einfache Modell veranschaulichen. Wir stellen uns vor, daß unser Kristall Dipole enthält, die nur in einer bestimmten Richtung schwingen können. Im Gleichgewichtszustand haben sie die Richtung der z-Achse, z. B. die Richtung der optischen Achse. Die Dipolachsen erfahren infolge der Wärmebewegung kleine Schwingungen um ihre Gleichgewichtsrichtung mit einer infraroten Frequenz. Wie leicht einzusehen ist, sind für dies Modell nur G_{zx} und G_{zy} von Null verschieden; die übrigen Komponenten von $G_{\alpha\beta}$ sind (bis auf Glieder höherer Ordnung in den Verrückungen) gleich Null*.

Eine eingehende Prüfung der Theorie ist aber nur für solche Kristalle möglich, für welche die Eigenschwingungen gut studiert sind (z. B. für Kalkspat).

Moskau, Institut für Theoretische Physik der 1. Staatsuniversität.

* Wir hoffen, die Frage über die Polarisation der Kombinationsstreuung a. a. O. näher zu behandeln.

Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern.

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Es wird die Lichtzerstreuung in festen Körpern quantenmechanisch nach der Diracschen Methode behandelt. Der Zusammenhang mit dem Heisenberg-Paulischen Quantelungsverfahren wird diskutiert. Das in erster Näherung berechnete Streuvermögen weicht von dem klassisch berechneten nur in der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Stokesschen Streuung ab, wobei die vorhandenen Beobachtungsresultate zugunsten der Quantentheorie sprechen.

§ 1. Einleitung. Die Quantentheorie der Lichtzerstreuung durch unabhängige Atome und Moleküle ist schon weitgehend ausgearbeitet. In einem Kristallgitter sind aber die einzelnen Atome und Ionen so stark miteinander gekoppelt, daß man in vielen Fällen der Wirklichkeit näher kommt, wenn man die festen Körper als Ganzes als ein einziges System betrachtet. In der klassischen Theorie des festen Körpers ist es dabei erlaubt, seine Eigenschaften in erster Näherung phänomenologisch unter Einführung der Begriffe der Dielektrizitätskonstante ε, der Elastizitätskonstanten usw. zu charakterisieren. In dieser Weise wollen wir auch bei der quantenmechanischen Behandlung der molekularen Lichtzerstreuung verfahren, wobei wir uns der von Dirac* und von Heisenberg und Pauli** entwickelten Methoden der Quantelung der Wellenfelder bedienen werden.

Die Lichtzerstreuung in festen Körpern wird durch die Kopplung des Lichtes mit den elastischen (thermischen) Schwingungen des Körpers bestimmt. Diese Kopplung ist im Falle akustischer (niedrigfrequenter) Schwingungen von wesentlich anderer Art, wie im Falle der ultraroten (hochfrequenten) Schwingungen. Im ersten Falle kann man von der atomistischen Struktur des Körpers in erster Näherung absehen und ihn als ein kontinuierliches Medium betrachten. Für die ultraroten Schwingungen ist dagegen die atomistische Struktur des Körpers von entscheidender Bedeutung. Wir werden beide Fälle gesondert behandeln.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243 und 710, 1927.

** W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929.

Bei der Streuung des Lichtes wird bekanntlich* seine Frequenz ω_l um $\pm \omega_a$ verändert, wo ω_a die Frequenz der für den betrachteten Streuprozeß maßgebenden elastischen Schwingung des Körpers ist. Gehört diese Schwingung zu dem ultraroten Spektrum des Körpers, so liegt der Fall der von Landsberg und Mandelstam und von Raman entdeckten Kombinationsstreuung vor; gehört sie aber zu dem akustischen Spektrum, so liegt der Fall der „gewöhnlichen" Streuung vor, bei der die wesentlich kleinere Frequenzänderung noch nicht experimentell festgestellt werden konnte.

Das in erster Näherung quantenmechanisch berechnete Streuvermögen des Körpers unterscheidet sich von dem klassisch berechneten nur durch seine Abhängigkeit von der Temperatur. Nach der klassischen Theorie (aber unter Berücksichtigung der Planckschen Energieverteilung) muß nämlich die Intensität der „Stokesschen" (Frequenz $\omega_l - \omega_a$) sowie auch der „antistokesschen" (Frequenz $\omega_l + \omega_a$) Streuung zu

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{kT}} - 1}$$

proportional sein. Nach der Quantentheorie bleibt aber diese Proportionalität nur für die antistokessche Streuung bestehen, für die Stokessche muß dagegen der angegebene Faktor durch

$$\frac{1}{e^{\frac{\hbar\omega_a}{kT}} - 1} + 1 = \frac{1}{1 - e^{-\frac{\hbar\omega_a}{kT}}}$$

ersetzt werden. Diese Art der Temperaturabhängigkeit war schon früher von Landsberg und Mandelstam** auf Grund gewisser quantentheoretischer Betrachtungen theoretisch ermittelt und auch experimental bestätigt worden.

Im folgenden gehen wir von der Zerlegung des Lichtes und der elastischen Schwingungen nicht in stehende, sondern in fortschreitende monochromatische Wellen aus, wodurch die Anpassung der Rechnungen an die bei den Streumessungen tatsächlich vorhandenen Bedingungen ermöglicht und die Einführung besonderer Grenzbedingungen vermieden wird. Um zu erzwingen, daß das Eigenwertspektrum diskret wird, be-

* Wegen der Einzelheiten der der klassischen Theorie der Streuung entsprechenden Literaturangaben usw. sei hier wie auch für das folgende auf die vorangehende Mitteilung von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch verwiesen (im folgenden als M., L. und L. zitiert).

** ZS. f. Phys., dieses Heft.

trachten wir nach dem Verfahren von Born* ein „zyklisches Gitter", d. h. wir denken uns den mit dem Körper erfüllten Raum in gleich große Würfel von der Kantenlänge L geteilt und beschränken unsere Betrachtungen auf solche Wellen, deren Phase in den entsprechenden Punkten zweier beliebiger Würfel den gleichen Wert hat. Die in dem Grundwürfel L^3 enthaltene Feldenergie des Systems Licht + fester Körper wird nach dem Verfahren von Dirac gequantelt; der Zusammenhang mit der Heisenberg-Paulischen Theorie wird erst in § 5 besprochen.

Führt man in Analogie zu dem Begriff der Lichtquanten den Begriff der „elastischen Quanten" ein, so läßt sich ein wesentlicher Teil der Ergebnisse der quantenmechanischen Rechnungen anschaulich formulieren. Diese Ergebnisse vorwegnehmend, werden wir in § 2 einige einfache Betrachtungen über die Lichtstreuung einschalten, die der üblichen Beschreibung des Comptoneffektes ganz ähnlich sind und zur Klärung der Begriffe dienen sollen. Wir glauben, daß der Begriff der elastischen Quanten auch bei der Behandlung anderer Probleme, so z. B. des Problems der Wärmeleitung in dielektrischen Kristallen, sich als nützlich erweisen wird; diesbezügliche Rechnungen sind im Gange.

§ 2. Frequenzänderung des Streulichtes nach der Lichtquantentheorie. Jeder monochromatischen Welle, gleichgültig ob sie elektromagnetischer oder elastischer Natur ist, entspricht nach den allgemeinen Beziehungen der Quantentheorie ein Quant (bzw. mehrere Quanten), dessen Energie $h\omega$ und Impuls $h\boldsymbol{k}$ der Kreisfrequenz ω bzw. dem Wellenvektor $\boldsymbol{k} = \frac{2\pi}{\lambda}\boldsymbol{n}$ der Welle proportional sind, wobei h die durch 2π dividierte Plancksche Konstante bedeutet (λ ist die Wellenlänge und $\boldsymbol{n}$ die Wellennormale).

Die Lichtzerstreuung in festen Körpern läßt sich folgendermaßen beschreiben: Ein elementarer Streuungsakt besteht entweder 1. in einem Zusammenstoß eines Lichtquants $\omega_l, \boldsymbol{k}_l$ mit einem elastischen Quant $\omega_\sigma, \boldsymbol{k}_\sigma$, der sich in dem festen Körper fortpflanzt, wobei auf Kosten dieser beiden Quanten ein Lichtquant $\omega_m, \boldsymbol{k}_m$ gebildet wird (antistokessche Streuung), oder auch 2. in einer „Explosion" des Lichtquants $\omega_l, \boldsymbol{k}_l$, wobei auf Kosten dieses Quants ein Lichtquant $\omega_m, \boldsymbol{k}_m$ und ein elastisches Quant $\omega_\sigma, \boldsymbol{k}_\sigma$ gebildet werden (Stokessche Streuung).

Die Anwendung des Energie- und des Impulssatzes auf diese Prozesse ergibt

$$\omega_m = \omega_l \pm \omega_\sigma, \quad \boldsymbol{k}_m = \boldsymbol{k}_l \pm \boldsymbol{k}_\sigma. \tag{1}$$

* M. Born, Enzykl. d. math. Wiss., V 25, § 18.

Bezeichnet man den Streuungswinkel (d. h. den Winkel zwischen $\boldsymbol{k}_l$ und $\boldsymbol{k}_m$) mit ϑ, so erhält man aus der letzten Gleichung

$$k_\sigma^2 = k_l^2 + k_m^2 - 2\,k_l\,k_m \cos\vartheta. \tag{2}$$

Praktisch sind die Beträge k_l und k_m der Vektoren $\boldsymbol{k}_l$ und $\boldsymbol{k}_m$ nur wenig verschieden, so daß man näherungsweise

$$k_\sigma^2 = 2\,k_l^2\,(1 - \cos\vartheta) = 4\,k_l^2 \sin^2\frac{\vartheta}{2}, \quad k_\sigma = 2\,k_l \sin\frac{\vartheta}{2} \tag{2'}$$

setzen kann.

Nun ist der Wellenvektor einer Lichtwelle seiner Frequenz proportional: $k_l = \frac{\omega_l \sqrt{\varepsilon_0}}{c}$ (ε_0 ist die optische Dielektrizitätskonstante des Körpers). In dem elastischen Spektrum sind aber zwei Fälle zu unterscheiden.

a) In dem akustischen Teile des elastischen Spektrums (niedrige Frequenz) ist k_σ zu ω_σ proportional: $k_\sigma = \frac{\omega_\sigma}{v}$ (v ist die Geschwindigkeit der akustischen Wellen). Somit erhält man aus (2')

$$\omega_\sigma = 2\,v\,k_l \sin\frac{\vartheta}{2} = \frac{2\,v\sqrt{\varepsilon_0}}{c}\,\omega_l \sin\frac{\vartheta}{2},$$

was in (1) eingesetzt

$$\omega_m = \omega_l\left(1 \pm \frac{2\,v\sqrt{\varepsilon_0}}{c} \sin\frac{\vartheta}{2}\right) \tag{3}$$

ergibt. Diese Frequenzänderung des Streulichtes wurde schon früher rein klassisch abgeleitet (vgl. M., L. und L., l. c.).

b) In dem ultraroten hochfrequenten Teile des elastischen Spektrums ist dagegen die Wellenfrequenz ω_σ nur wenig von der Wellenzahl k_σ abhängig. Das ultrarote Spektrum zerfällt nämlich in $3s - 3$ Zweige (s ist die Anzahl der Partikel in der Elementarzelle des Kristallgitters), von denen jeder einer bestimmten, durch die atomistische Struktur des Körpers definierten Grenzfrequenz ω_j ($j = 1, 2 \cdots 3s - 3$) entspricht (einige von den ω_j können auch zusammenfallen). Bei den für die Lichtstreuung in Betracht kommenden (im Verhältnis zu der Gitterkonstante großen) Wellenlängen kann die Abhängigkeit der Frequenz ω_σ von k_σ vernachlässigt und ω_σ gleich der Grenzfrequenz ω_j gesetzt werden.

Somit ergibt in diesem Falle die Gleichung (1)

$$\omega_m = \omega_l \pm \omega_j; \tag{4}$$

diese von dem Streuwinkel unabhängige Frequenzänderung kommt bei der in § 1 erwähnten Kombinationsstreuung zum Vorschein.

§ 3. Die Kopplung des Lichtes mit den akustischen Schwingungen. Die Kopplung des Lichtes mit den elastischen Schwingungen des Körpers kann auf die durch diese Schwingungen verursachten Änderungen seiner Dielektrizitätskonstante ε zurückgeführt werden*. Von den durch die transversalen akustischen Schwingungen verursachten Änderungen von ε, die übrigens leicht zu berücksichtigen sind, werden wir der Einfachheit halber absehen und nur die longitudinalen akustischen Schwingungen betrachten. Was aber die ultraroten Schwingungen betrifft, so werden wir sie erst in § 7 behandeln.

Somit werden wir unter Berücksichtigung der bekannten Beziehung $\Delta \varrho = -\varrho_0 \operatorname{div} \boldsymbol{u}$ in erster Näherung

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \Delta \varrho = \varepsilon_0 - \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \varrho_0 \operatorname{div} \boldsymbol{u} \tag{5}$$

setzen, wo ε_0 und ϱ_0 die optische Dielektrizitätskonstante und die Dichte des Körpers im undeformierten Zustande sind und $\boldsymbol{u}$ die Verschiebung des Körperelements aus der Ruhelage bedeutet. Von der Abhängigkeit von ε von der Lichtfrequenz soll im folgenden abgesehen werden.

Da wir von den transversalen akustischen Schwingungen absehen, so können wir unter Vernachlässigung der Formelastizität des Körpers die Dichte der kinetischen und der elastischen Energie gleich

$$W_a = \tfrac{1}{2} \varrho_0 \dot{\boldsymbol{u}}^2 + \tfrac{1}{2} (\lambda + 2\mu) (\operatorname{div} \boldsymbol{u})^2 \tag{6}$$

setzen, wo λ und μ die Laméschen Elastizitätskonstanten des Körpers sind.

Die elektromagnetische Energiedichte im undeformierten Zustande des Körpers ist

$$W_e = \frac{1}{8\pi} (\varepsilon_0 \boldsymbol{E}^2 + \boldsymbol{H}^2), \tag{7}$$

und die Dichte der Wechselwirkungsenergie des Lichtes mit den elastischen Schwingungen ist gemäß (5) gleich

$$V = \frac{\Delta \varepsilon}{8\pi} \boldsymbol{E}^2 = -\frac{1}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \varrho_0 \boldsymbol{E}^2 \operatorname{div} \boldsymbol{u}. \tag{8}$$

Um nun das Feld in Eigenschwingungen zu zerlegen, betrachten wir gemäß dem in § 1 Gesagten einen in dem Körper gedanklich abgegrenzten „Grundwürfel“ von der Kantenlänge L. Man führe folgende Bezeichnungen ein:

$$\left.\begin{aligned} f_l^a &= \sqrt{\frac{2}{L^3}} \cos (\omega_l t - \boldsymbol{k}_l \boldsymbol{r} + \varphi_l^a), \\ \Phi_l^a &= \sqrt{\frac{2}{L^3}} \sin (\omega_l t - \boldsymbol{k}_l \boldsymbol{r} + \varphi_l^a), \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

* Der Absorption der Reststrahlen liegt ein anderer Kopplungsmechanismus zugrunde. Auf diesbezügliche Fragen soll aber an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

wo $\boldsymbol{r}$ der Radiusvektor ist und $\boldsymbol{k}_l$ ein Vektor mit den Komponenten

$$k_{l_x} = \frac{2\pi}{L} n_{l_x}, \quad k_{l_y} = \frac{2\pi}{L} n_{l_y}, \quad k_{l_z} = \frac{2\pi}{L} n_{l_z} \tag{9'}$$

(n_{l_x}, n_{l_y}, n_{l_z} sind ganze Zahlen, die Koordinatenachsen sollen den Würfelkanten parallel sein). ω_l soll positiv sein und $k_l \neq 0$; der Fall $k_l = 0$ wird erst in § 5 berücksichtigt werden.

Die Funktionen f_l^α und Φ_l^α genügen den Relationen

$$\int f_l^\alpha f_m^\beta \, d\tau = \delta_{l\,m} \cos(\varphi_l^\alpha - \varphi_m^\beta) + \delta_{l,\,-m} \cos \frac{1}{\hbar}(\Theta_l^\alpha + \Theta_m^\beta),$$

$$\int \Phi_l^\alpha \Phi_m^\beta \, d\tau = \delta_{l\,m} \cos(\varphi_l^\alpha - \varphi_m^\beta) - \delta_{l,\,-m} \cos \frac{1}{\hbar}(\Theta_l^\alpha + \Theta_m^\beta),$$

wo die für das folgende bequeme Bezeichnung

$$\Theta_l^\alpha = \hbar(\omega_l t + \varphi_l^\alpha) \tag{10}$$

eingeführt und

$$\delta_{l,\,m} = 1, \text{ wenn } \boldsymbol{k}_l = \boldsymbol{k}_m, \text{ sonst } \delta_{l,\,m} = 0,$$
$$\delta_{l,\,-m} = 1, \text{ wenn } \boldsymbol{k}_l = -\boldsymbol{k}_m, \text{ sonst } \delta_{l,\,-m} = 0$$

gesetzt ist. Die räumliche Integration soll hier wie überall im folgenden über den Grundwürfel L^3 erstreckt werden.

Nun können bekanntlich die elektromagnetischen Schwingungen, die der Forderung des „zyklischen Gitters" (§ 1) genügen, folgendermaßen in unabhängige Eigenschwingungen zerlegt werden:

$$\boldsymbol{E} = \sum_l^\infty \sum_{\alpha=1}^2 \boldsymbol{e}_l^\alpha E_l^\alpha f_l^\alpha, \quad \boldsymbol{H} = \sqrt{\varepsilon_0} \sum_l^\infty \sum_{\alpha=1}^2 [\boldsymbol{k}_l \cdot \boldsymbol{e}_l^\alpha] \frac{1}{k_l} E_l^\alpha f_l^\alpha. \tag{11}$$

Zu jedem Werte von $\boldsymbol{k}_l$ gehören nämlich zwei linear polarisierte Wellen mit den Amplituden E_l^1 und E_l^2; die orthogonalen Einheitsvektoren $\boldsymbol{e}_l^1$ und $\boldsymbol{e}_l^2$, die die Schwingungsrichtung der Wellen bestimmen, sind senkrecht zu $\boldsymbol{k}_l$, sonst aber frei wählbar. Die Frequenz ω_l der Lichtwelle ist dem Wellenvektor $\boldsymbol{k}_l$ proportional:

$$\omega_l = \frac{c\,k_l}{\sqrt{\varepsilon_0}}. \tag{12}$$

Die entsprechende Zerlegung der longitudinalen akustischen Schwingungen in Eigenschwingungen lautet:

$$\boldsymbol{u} = \sum_\sigma \boldsymbol{k}_\sigma \alpha_\sigma \Phi_\sigma, \quad \dot{\boldsymbol{u}} = \sum_\sigma \omega_\sigma \boldsymbol{k}_\sigma \alpha_\sigma f_\sigma \tag{13}$$

(die Konstanten α_σ bestimmen die Amplituden der Eigenschwingungen), wobei in diesem Falle statt (12)

$$\omega_\sigma = v\,k_\sigma, \quad v^2 = \frac{\lambda + 2\mu}{\varrho_0} \tag{14}$$

gelten soll (v ist die Geschwindigkeit der akustischen Wellen). Den oberen Index bei f_σ und Φ_σ lassen wir in (13) fort, weil zu jedem Wert von k_σ nur eine Eigenschwingung gehört.

Setzt man nun (11) bzw. (13) in (7) bzw. (6) ein und integriert sodann W_e bzw. W_a über den Grundwürfel L^3, so erhält man leicht

$$\overline{W_e} = \int W_e \, d\tau = \frac{\varepsilon_0}{4\pi} \sum_l^\infty \sum_{\alpha=1}^2 (E_l^\alpha)^2, \tag{15}$$

$$\overline{W_a} = \int W_a \, d\tau = (\lambda + 2\mu) \sum_\sigma^\infty k_\sigma^4 \, \alpha_\sigma^2, \tag{16}$$

wo $\overline{W_e}$ (bzw. $\overline{W_a}$) die in dem Grundwürfel enthaltene elektromagnetische (bzw. mechanische) Gesamtenergie ist. Setzt man endlich (11) und (13) in (8) ein, so ergibt sich nach der Integration

$$\overline{V} = \int V \, d\tau = \frac{1}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \varrho_0 \sum (\mathfrak{e}_l^\alpha \, \mathfrak{e}_m^\beta) \, k_\sigma^2 \, \alpha_\sigma \, E_l^\alpha \, E_m^\beta \int f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta \, d\tau,$$

wo über alle Indizes zu summieren ist.

Formt man nun das Produkt $f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta$ mittels der bekannten Beziehung $4\cos(a+b+c) = \cos(a+b+c) + \cos(a+b-c) + \cos(a-b+c) + \cos(a-b-c)$ um, so erhält man leicht

$$\int f_\sigma f_l^\alpha f_m^\beta \, d\tau = \frac{1}{\sqrt{2L^3}} \sum \delta_{0,\,\sigma \pm l \pm m} \cos \frac{1}{h} (\Theta_\sigma \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta), \tag{17}$$

wo über alle Kombinationen der Vorzeichen + und − zu summieren und dabei

$$\delta_{0,\,\sigma+l+m} = 1, \text{ wenn } k_\sigma + k_l + k_m = 0, \text{ sonst } \delta_{0,\,\sigma+l+m} = 0,$$
$$\delta_{0,\,\sigma+l-m} = 1, \text{ wenn } k_\sigma + k_l - k_m = 0, \text{ sonst } \delta_{0,\,\sigma+l-m} = 0$$

usw. zu setzen ist.

Somit ergibt sich

$$\overline{V} = \frac{1}{8\pi} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \frac{\varrho_0}{\sqrt{2L^3}} \sum \delta_{0,\,\sigma \pm l \pm m} (\mathfrak{e}_l^\alpha \, \mathfrak{e}_m^\beta) \, k_\sigma^3 \, \alpha_\sigma \, E_l^\alpha \, E_m^\beta \cos \frac{1}{h} (\Theta_\sigma \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta). \tag{18}$$

§ 4. Die Quantelung des Feldes. Statt eine Lichtwelle durch Angabe ihrer Amplitude E_l^α und ihrer konstanten Phase φ_l^α zu charakterisieren, wollen wir jetzt nach dem Verfahren von Dirac neue Größen N_l^α und Θ_l^α einführen, wobei die variable Phase Θ_l^α durch (10) und N_l^α durch die Gleichung

$$h \omega_l N_l^\alpha = \frac{\varepsilon_0}{4\pi} (E_l^\alpha)^2 \tag{19}$$

definiert sein sollen.

Bekanntlich gelten für diese Größen bei Abwesenheit der Störung die kanonischen Gleichungen

$$\dot{\Theta}_l^\alpha = h\omega_l = \frac{\partial \overline{H}_e}{\partial N_l^\alpha}, \quad \dot{N}_l^\alpha = 0 = -\frac{\partial \overline{H}_e}{\partial \Theta_l^\alpha},$$

wo die Hamiltonfunktion $\overline{H}_e$ des elektromagnetischen Feldes der Feldenergie $\overline{W}_e$ gleich zu setzen ist:

$$\overline{H}_e = \overline{W}_e = \sum_l^\infty \sum_{\alpha=1}^{2} h\omega_l N_l^\alpha \tag{20}$$

[vgl. (15) und (19)]. Die Variablen Θ_l^α und N_l^α sind also kanonisch konjugiert.

Um die Größe N_l^α als die Anzahl der Lichtquanten von der Art l, α deuten zu können, muß man N_l^α als eine q-Zahl auffassen, deren Eigenwerte ganze positive Zahlen sind. Für die q-Zahlen Θ_l^α, N_l^α gelten dabei nach Dirac folgende Vertauschungsrelationen:

$$N_l^\alpha e^{\pm i\Theta_l^\alpha/h} - e^{\pm i\Theta_l^\alpha/h} N_l^\alpha = \pm e^{\pm i\Theta_l^\alpha/h}. \tag{21}$$

In entsprechender Weise können auch die akustischen Schwingungen durch die konjugierten Variablen Θ_σ und M_σ charakterisiert werden, wobei M_σ durch die Gleichung

$$h\omega_\sigma M_\sigma = (\lambda + 2\mu) k_\sigma^4 \alpha_\sigma^3 \tag{22}$$

zu definieren ist; die Hamiltonfunktion lautet in diesem Falle

$$\overline{H}_a = \overline{W}_a = \sum_\sigma h\omega_\sigma M_\sigma. \tag{23}$$

Um M_σ als die Anzahl der akustischen Quanten der Art σ deuten zu können, muß man Θ_σ und M_σ als q-Zahlen auffassen, die den Vertauschungsrelationen

$$M_\sigma e^{\pm i\Theta_\sigma/h} - e^{\pm i\Theta_\sigma/h} M_\sigma = \pm e^{\pm i\Theta_\sigma/h} \tag{24}$$

genügen.

Drückt man nun in (18) E_l^α und α_σ durch N_l^α und M_σ aus, so erhält man

$$\overline{V} = \sum \delta_{0,\,\sigma\pm l\pm m} B_{\sigma l m}^{\alpha\beta} \sqrt{M_\sigma N_l^\alpha N_m^\beta} \cos\frac{1}{h}(\Theta_\sigma \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta), \tag{25}$$

wo

$$B_{\sigma l m}^{\alpha\beta} = \frac{1}{2}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho}\frac{\varrho_0}{\varepsilon_0}\left(\frac{h^3}{2(\lambda+2\mu)L^3}\right)^{-1/2} e_l^\alpha e_m^\beta \sqrt{\omega_\sigma \omega_l \omega_m} \tag{26}$$

gesetzt ist. Will man aber M, N und Θ als q-Zahlen auffassen, so müssen in (25) die reellen c-Zahlen

$$2\sqrt{M_\sigma N_l^\alpha N_m^\beta}\cos\frac{1}{h}(\Theta_\sigma \pm \Theta_l^\alpha \pm \Theta_m^\beta)$$

durch die entsprechenden reellen q-Zahlen

$$\left.\begin{aligned} D^{\alpha\beta}_{\sigma\,+\,l\,+\,m} &= \sqrt{M_\sigma N^\alpha_l N^\beta_m}\, e^{i(\Theta_\sigma + \Theta^\alpha_l + \Theta^\beta_m)/h} \\ &\quad + \sqrt{(M_\sigma+1)(N^\alpha_l+1)(N^\beta_m+1)}\, e^{-i(\Theta_\sigma + \Theta^\alpha_l + \Theta^\beta_m)/h}, \\ D^{\alpha\beta}_{\sigma\,+\,l\,-\,m} &= \sqrt{M_\sigma N^\alpha_l (N^\beta_m+1)}\, e^{i(\Theta_\sigma + \Theta^\alpha_l - \Theta^\beta_m)/h} \\ &\quad + \sqrt{(M_\sigma+1)(N^\alpha_l+1) N^\beta_m}\, e^{-i(\Theta_\sigma + \Theta^\alpha_l - \Theta^\beta_m)/h} \text{ usw.} \end{aligned}\right\} \quad (27)$$

ersetzt werden*. Somit ergibt sich endgültig

$$\overline{V} = \tfrac{1}{2} \Sigma \delta_{0,\,\sigma \pm l \pm m} B^{\alpha\beta}_{\sigma l m} D^{\alpha\beta}_{\sigma \pm l \pm m}. \quad (28)$$

§ 5. **Vergleich mit der Heisenberg-Paulischen Quantelung der Wellenfelder**. Nach der allgemeinen Heisenberg-Paulischen Theorie müssen die kanonischen Feldvariablen $Q_i(r)$ und $P_i(r)$, die den Zustand des Feldes in dem Raumpunkte r charakterisieren, den Vertauschungsrelationen

$$P_i(r)\, Q_j(r') - Q_j(r')\, P_i(r) = -ih\delta_{ij}\delta(r-r') \quad (29)$$

genügen, wo $\delta(r-r')$ die Diracsche Funktion bezeichnet und der Feldimpuls P_i aus der Lagrangeschen Funktion L des Feldes gemäß

$$P_i = \frac{\partial L}{\partial \dot{Q}_i}$$

zu bestimmen ist. Wegen der charakteristischen Entartung der Maxwellschen Gleichungen sind aber diese Vertauschungsrelationen auf das elektromagnetische Feld nicht anwendbar, wenn nicht die Entartung der Feldgleichungen durch Einführung besonderer Zusatzglieder aufgehoben wird (vgl. Heisenberg-Pauli, l. c.). Da wir mit den entarteten Gleichungen rechnen, so können wir somit bei der in § 4 vorgenommenen Quantelung die Erfüllung von (29) nicht erwarten.

Es soll aber gezeigt werden, daß diese Quantelung zu einer Vertauschungsrelation für die Feldgrößen führt, die als eine entartete Form von (29) bezeichnet werden kann.

Als Zustandskoordinaten Q_i des elektromagnetischen Feldes sind bekanntlich die Komponenten des Viererpotentials φ und $\mathfrak{A}$ zu wählen.

---

* Es muß ja zum Beispiel $2\sqrt{M_\sigma}\cos 1/h\ \Theta_\sigma$ bekanntlich durch $\sqrt{M_\sigma}\, e^{i\Theta_\sigma/h} + \sqrt{M_\sigma+1}\, e^{-i\Theta_\sigma/h}$ ersetzt werden.

** W. Heisenberg und W. Pauli, ZS. f. Phys. **56**, 1, 1929. Dieser Paragraph ist zum Verständnis der folgenden nicht erforderlich.

Da unsere Rechnungen sich auf ein bestimmtes, mit dem streuenden Dielektrikum verbundenes Koordinatensystem beziehen, so können wir die Komponenten des Potentials in solcher Weise normieren, daß $\varphi = 0$ und $Q_i = A_{x_i}$ wird. Indem man die Heisenberg-Paulischen Rechnungen unwesentlich abändert, findet man leicht, daß in einem dielektrischen Medium der Feldimpuls $\boldsymbol{P}$ gleich

$$\boldsymbol{P} = -\frac{\varepsilon_0}{4\pi c}\boldsymbol{E} \tag{30}$$

ist. Setzt man in diese Gleichung (11) ein und drückt man sodann unter Berücksichtigung von (19) E_l^α mit Hilfe von N_l^α aus, so ergibt sich

$$\boldsymbol{P} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\varepsilon_0 h}{2\pi L^3}\right)^{1/2}\sum_l^\infty\sum_{\alpha=1}^{2}\boldsymbol{e}_l^\alpha\,\omega_l^{1/2}\sqrt{N_l^\alpha}\cos\left(\frac{1}{h}\Theta_l^\alpha - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right).$$

Will man nun N_l^α und Θ_l^α als q-Zahlen auffassen, so ist die reelle c-Zahl $\sqrt{N_l^\alpha}\cos\left(1/h\,\Theta_l^\alpha - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)$ durch

$$T_l^\alpha = \tfrac{1}{2}\sqrt{N_l^\alpha}\,e^{i\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)} + \tfrac{1}{2}\sqrt{N_l^\alpha + 1}\,e^{-i\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)} \tag{31}$$

zu ersetzen und man erhält somit

$$\boldsymbol{P} = -\frac{1}{c}\left(\frac{\varepsilon_0 h}{2\pi L^3}\right)^{1/2}\sum_l^\infty\sum_{\alpha=1}^{2}\boldsymbol{e}_l^\alpha\,\omega_l^{1/2}\,T_l^\alpha. \tag{32}$$

Weiter ergibt sich leicht aus $\boldsymbol{E} = -1/c\,\dot{\boldsymbol{A}}$ unter Berücksichtigung von (11), (19) und (9)

$$\boldsymbol{A} = -2c\left(\frac{2\pi h}{\varepsilon_0 L^3}\right)^{1/2}\sum_l^\infty\sum_{\alpha=1}^{2}\boldsymbol{e}_l^\alpha\,\omega_l^{-1/2}\sqrt{N_l^\alpha}\sin\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)$$

und, wenn man $\sqrt{N_l}\sin\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)$ durch die entsprechende q-Zahl

$$S_l^\alpha = \frac{1}{2i}\sqrt{N_l^\alpha}\,e^{i\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)} - \frac{1}{2i}\sqrt{N_l^\alpha + 1}\,e^{-i\left(\Theta_l^\alpha/h - \boldsymbol{k}_l\boldsymbol{r}\right)} \tag{33}$$

ersetzt,

$$\boldsymbol{Q} = \boldsymbol{A} = -2c\left(\frac{2\pi h}{\varepsilon_0 L^3}\right)^{1/2}\sum_l^\infty\sum_{\alpha=1}^{2}\boldsymbol{e}_l^\alpha\,\omega_l^{-1/2}\,S_l^\alpha. \tag{34}$$

Die q-Zahlen T_l^α und S_m^β sind vertauschbar, wenn nicht $l = m$ und $\alpha = \beta$ ist; in diesem Falle aber berechnet man leicht mit Hilfe von (21)

$$T_l^\alpha(\boldsymbol{r})\,S_l^\alpha(\boldsymbol{r}') - S_l^\alpha(\boldsymbol{r}')\,T_l^\alpha(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{4i}\left\{e^{i\boldsymbol{k}_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')} + e^{i\boldsymbol{k}_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')}\right\} = \frac{1}{2i}\cos\boldsymbol{k}_l(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'). \tag{35}$$

Somit erhält man für die Differenz der skalaren Produkte $\boldsymbol{PQ}$ und $\boldsymbol{QP}$

$$\boldsymbol{P}(r)\boldsymbol{Q}(r') - \boldsymbol{Q}(r')\boldsymbol{P}(r) = 2hL^{-3}\sum_{l}^{\infty}\sum_{a=1}^{2}\left\{T_l^a(r)\,S_l^a(r') - S_l^a(r')\,T_l^a(r)\right\}$$

$$= -2ihL^{-3}\sum_{l}^{\infty}\cos k_l(r-r'),$$

oder, wenn man je zwei Glieder der Summe, die k_l und $-k_l$ entsprechen, in ein Glied zusammenfaßt (was mit einem Strich an dem Summenzeichen angedeutet werden soll):

$$\boldsymbol{P}(r)\boldsymbol{Q}(r') - \boldsymbol{Q}(r')\boldsymbol{P}(r) = -4ihL^{-3}\sum_{l}^{\infty}{}'\cos k_l(r-r'). \quad (36)$$

Nun ist in dem Grundwürfel L^3 die Diracsche Funktion δ gleich

$$\delta(r-r') = L^{-3} + 2L^{-3}\sum_{l}^{\infty}{}'\cos k_l(r-r'), \quad (37)$$

denn es gilt für jede im Grundwürfel definierte Funktion $F(r)$ die Fourierdarstellung

$$F(r) = L^{-3}\int F(r')\left\{1 + 2\sum_{l}^{\infty}{}'\cos k_l(r-r')\right\}d\tau.$$

Die rechte Seite von (36) unterscheidet sich somit von $\delta(r-r')$ (bis auf einen konstanten Faktor) nur um das konstante Glied L^{-3}. Das Fehlen dieses Gliedes erklärt sich aber dadurch, daß wir im vorangehenden das konstante elektrische Feld vernachlässigt haben.

Es seien nämlich

$$\boldsymbol{E} = -1/c\,\dot{\boldsymbol{A}} = L^{-3/2}\boldsymbol{e}_0 E_0,\quad \boldsymbol{A} = -cL^{-3/2}\boldsymbol{e}_0 E_0 t$$

die Feldstärke und das Vektorpotential des konstanten Feldes. Um die Quantelung dieses Feldes auszuführen, werden wir es als Grenzfall eines räumlich konstanten, aber zeitlich periodischen Feldes

$$\boldsymbol{A}' = -cL^{-3/2}\boldsymbol{e}_0 E_0\frac{\sin\omega_0 t}{\omega_0},\quad \boldsymbol{E}' = L^{-3/2}\boldsymbol{e}_0 E_0\cos\omega_0 t$$

betrachten, wobei die Quantenzahl N_0 durch

$$\overline{W} = \frac{\varepsilon_0}{8\pi}\int \boldsymbol{E}^2\,d\tau = \frac{\varepsilon_0}{8\pi}E_0^2 = h\omega_0 N_0$$

definiert werden soll. Der Übergang zu verschwindender Frequenz $\omega_0 = 0$ und unendlicher Quantenzahl $N_0 = \infty$ soll erst am Ende der Rechnungen vollzogen werden.

Die Wiederholung der für das räumlich periodische Feld durchgeführten Rechnungen ergibt jetzt ($\Theta_0 = \omega_0 t$)

$$Q' = -\frac{c}{i}\left(\frac{2\pi h}{\varepsilon_0 L^3}\right)^{1/2} e_0 \omega_0^{-1/2}\left\{\sqrt{N_0}\, e^{i\Theta_0/h} - \sqrt{N_0+1}\, e^{-i\Theta_0/h}\right\},$$

$$P' = -\frac{\varepsilon_0}{4\pi c} E' = -\frac{1}{2c}\left(\frac{\varepsilon_0 h}{2\pi L^3}\right)^{1/2} e_0 \omega_0^{1/2}\left\{\sqrt{N_0}\, e^{i\Theta_0/h} + \sqrt{N_0+1}\, e^{-i\Theta_0/h}\right\},$$

und somit unter Berücksichtigung von (21)

$$P'(r) Q'(r') - Q'(r') P'(r) = -ihL^{-3}.$$

Da diese Beziehung bei $\omega_0 \to 0$, $N_0 \to \infty$ unverändert bleibt, so muß sie auch für das konstante Feld gelten.

Fügt man somit dem periodischen Felde (11) noch das konstante Feld hinzu:

$$E = \frac{1}{\sqrt{L^3}} \sum_{a=1}^{2} e_0^a E_0^a + \sqrt{\frac{2}{L^3}} \sum_{l}^{\infty} \sum_{a=1}^{2} e_l^a E_l^a \cos\left(\Theta_l^a/h - k_l r\right)^*,$$

so erhält man statt (36)

$$P(r) Q(r') - Q(r') P(r) = -2ihL^{-3} - 4ihL^{-3} \sum_{l}^{\infty}{}' \cos k_l (r - r')$$
$$= -2ih\delta(r - r'). \qquad (38)$$

Diese Vertauschungsrelation kann wirklich als eine entartete Form der allgemeinen Relation (29) angesehen werden, denn aus der letzteren würde folgen

$$P(r) Q(r') - Q(r') P(r) = -ih\delta(r - r') \sum_{i,j=1}^{3} \delta_{ij} = -3ih\delta(r - r').$$

Der Unterschied in dem Zahlenfaktor auf der rechten Seite hängt damit zusammen, daß es zwei senkrecht polarisierte transversale, aber keine longitudinale elektromagnetische Schwingungen gibt. Dementsprechend erhält man im Falle longitudinaler akustischer Schwingungen (13) eine Vertauschungsrelation derselben Art, in der aber rechts der Zahlenfaktor 3 durch 1 ersetzt ist.

Es sei noch hervorgehoben, daß bei der von uns vorgenommenen Quantelung in Abweichung von der Jordan-Paulischen** die elektrische Feldstärke mit der magnetischen vertauschbar bleibt. Hätten wir aber die Zerlegung des Feldes in stehende Wellen vorgenommen, so würden E

* Wir denken uns das konstante Feld rein formal in zwei unabhängige Komponenten zerlegt, was der Zerlegung einer monochromatischen Welle in zwei unabhängige linear-polarisierte Bestandteile entsprechen soll.

** P. Jordan und W. Pauli, ZS. f. Phys. **47**, 151, 1928.

und H unvertauschbar sein. Wendet man aber das von uns benutzte Quantelungsverfahren auf stehende Wellen an, ohne die Entartung der Feldgleichungen aufzuheben (vgl. S. 353), so erhält man keine einfachen Vertauschungsrelationen; auch die Gleichung (38) bleibt in diesem Falle nicht bestehen.

§ 6. Die „gewöhnliche" Streuung. Die Zustände des Systems Licht + fester Körper seien durch die Angabe der vorhandenen Anzahl der Lichtquanten und der akustischen Quanten jeder einzelnen Art charakterisiert, also durch die Angabe der Werte $N_n^{\gamma'}$ und M_τ' der Variablen N_n^γ und M_τ. Einem solchen Zustande r entspricht im Raume dieser Variablen die Wahrscheinlichkeitsamplitude*

$$\psi_r = \prod_{n,\gamma} \delta_{N_n^\gamma, N_n^{\gamma'}} \prod_\tau \delta_{M_\tau, M_\tau'}. \tag{39}$$

(Π bedeutet die Bildung des Produkts über alle Werte von n, γ bzw. τ.) Ein anderer Zustand s sei durch Quantenzahlen $N_n^{\gamma''}$, M_τ'' charakterisiert. Die Wahrscheinlichkeit der Übergänge von dem Zustand r zu dem Zustande s hängt von dem entsprechenden Matrixelemente v_{rs} der Wechselwirkungsenergie $\overline{V}$ ab*:

$$v_{rs} = \sum_{N_n^\gamma,\ M_\tau} \psi_s^+ \overline{V} \psi_r, \tag{40}$$

wobei über alle möglichen Werte von 0 bis ∞ der sämtlichen Variablen N_n^γ und M_τ zu summieren ist und Θ_n^γ bzw. Θ_τ durch die Operatoren $ih\dfrac{\partial}{\partial N_n^\gamma}$ bzw. $ih\dfrac{\partial}{\partial M_\tau}$ zu ersetzen sind.

Man führe nun in (40) den Wert (28) von $\overline{V}$ ein, der eine lineare Funktion der Operatoren $e^{i\left(\pm\omega_\sigma \pm \omega_l^\alpha \pm \omega_m^\beta\right)/h}$ ist. Unter Berücksichtigung der Vertauschungsrelationen (21) und (24) ist leicht einzusehen, daß die Summe

$$\sum_{N_n^\gamma,\ M_\tau} \psi_s^+ e^{i\left(\pm\omega_\sigma \pm \omega_l^\alpha \pm \omega_m^\beta\right)/h} \psi_r$$

nur dann von Null verschieden ist, wenn alle $N_n^{\gamma''}$ gleich $N_n^{\gamma'}$ und alle M_τ'' gleich M_τ' sind, mit Ausnahme von $M_\sigma'' = M_\sigma' \pm 1$, $N_l^{\alpha''} = N_l^{\alpha'} \pm 1$ und $N_m^{\beta''} = N_m^{\beta'} \pm 1$.

Es sind also nur solche (direkte) Zustandsübergänge möglich, bei denen sich die Anzahl der akustischen Quanten einer bestimmten Art σ

* Den exponentiellen Zeitfaktor lassen wir überall fort.

und gleichzeitig die Anzahl der Lichtquanten zweier Arten l, α und m, β um eine Einheit ändert. Weiter ist für diese Übergänge der Impulssatz streng gültig, denn der Koeffizient von $e^{i\left(\pm\omega_\sigma \pm \omega_l^\alpha \pm \omega_m^\beta\right)/h}$ in dem Ausdruck (28) für $\overline{V}$ ist nur dann von Null verschieden, wenn

$$\pm k_\sigma \pm k_l \pm k_m = 0$$

ist (vgl. auch § 2).

Endlich sind noch nach der allgemeinen Diracschen Theorie (Dirac, l. c., I) alle die Übergänge auszuschließen, die mit einer nicht zu vernachlässigenden Energieänderung verbunden sind. Zu solchen Übergängen gehören erstens die gleichzeitige Entstehung oder das gleichzeitige Verschwinden dreier Quanten σ; l, α und m, β; weiter aber auch solche Übergänge, bei denen zwei Lichtquanten gebildet (bzw. vernichtet) werden auf Kosten eines akustischen Quantes. Denn in diesem Falle ist die dem Energiesatz entsprechende Forderung

$$\omega_l + \omega_m = \omega_\sigma \tag{41}$$

mit der dem Impulssatz entsprechenden

$$k_l + k_m = \pm k_\sigma \tag{41'}$$

unverträglich*.

Es sind also nur solche (direkte) Zustandsübergänge möglich**, bei denen ein Lichtquant l, α sich durch Streuung in ein Lichtquant m, β verwandelt und gleichzeitig ein akustisches Quant σ gebildet oder vernichtet wird. Wir betrachten als Beispiel die Streuung erster Art, also die Stokessche Streuung.

Um das entsprechende Matrixelement v_{rs} zu berechnen, hat man in (28) den Koeffizienten von $e^{i\left(\omega_\sigma - \omega_l^\alpha + \omega_m^\beta\right)/h}$ aufzusuchen. Er ist gleich

$$\tfrac{1}{2}\sqrt{M_\sigma\left(N_l^\alpha + 1\right) N_m^\beta}\left(\delta_{0,\,\sigma - l + m} B_{\sigma\, l\, m}^{\alpha\,\beta} + \delta_{0,\,\sigma + m - l} B_{\sigma\, m\, l}^{\beta\,\alpha}\right)$$
$$= \sqrt{M_\sigma\left(N_l^\alpha + 1\right) N_m^\beta}\, \delta_{0,\,\sigma - l + m} B_{\sigma\, l\, m}^{\alpha\,\beta}.$$

Ist die Bedingung

$$k_m + k_\sigma = k_l \tag{42}$$

erfüllt, so ergibt sich aus (40)

$$v_{rs} = B_{\sigma\, l\, m}^{\alpha\,\beta} \sqrt{\left(M_\sigma' + 1\right) N_l^{\alpha'}\left(N_m^{\beta'} + 1\right)}. \tag{43}$$

* Es folgt nämlich aus (41), (12) und (14) $c\, \varepsilon_0^{-1/2}\left(k_l + k_m\right) = v k_\sigma$, was wegen $v \ll c$ mit (41') unverträglich ist.

** Anmerkung bei der Korrektur. Auch die indirekten Streuprozesse (d. h. eine Folge von zwei ohne Erhaltung der „proper Energy" erfolgenden direkten Zustandsübergängen) spielen vermutlich bei der Lichtstreuung in festen Körpern eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Diese Frage wird a. a. O. näher behandelt werden.

Nun ist die pro Zeiteinheit berechnete Übergangswahrscheinlichkeit Z_{rs} des Systems aus dem Zustande r in den Zustand s (oder richtiger gesagt, in einen von den Zuständen, die von dem Zustand s nur wenig verschieden sind) gleich

$$Z_{rs} = \frac{2\pi}{h \cdot \Delta W} |v_{rs}|^2 *, \tag{44}$$

wo ΔW die mittlere Energiedifferenz zwischen zwei benachbarten Endzuständen des Systems bedeutet. Da in unserem Falle der Impulssatz (42) **streng** gültig ist, so ist der Endzustand durch Angabe von $\boldsymbol{k}_m$ und $\boldsymbol{e}_m^\beta$ (bei vorgegebenem $\boldsymbol{k}_l$) vollständig definiert. Es gibt bekanntlich bei vorgegebener Polarisation $\left(\frac{L\sqrt{\varepsilon_0}}{2\pi c}\right)^3 \omega_m^2 \, d\omega_m \, d\Omega$ fortschreitende Eigenschwingungen des Würfels L^3, deren Frequenz zwischen ω_m und $\omega_m + d\omega_m$ liegt und deren Wellennormale in den räumlichen Winkel $d\Omega$ fällt. Dem Frequenzbereich $d\omega_m$ entspricht der Energiebereich

$$dW = h(d\omega_m + d\omega_\sigma) = h\left(1 + \frac{\partial \omega_\sigma}{\partial \omega_m}\right) d\omega_m,$$

wo $\frac{\partial \omega_\sigma}{\partial \omega_m}$ aus (42) oder aus (2) zu berechnen ist. Da es sich dabei herausstellt, daß $\frac{\partial \omega_\sigma}{\partial \omega_m}$ von der Größenordnung $\frac{v^2}{c^2}$ ist, so können wir $\frac{\partial \omega_\sigma}{\partial \omega_m}$ gegen 1 vernachlässigen. Somit ergibt sich

$$\frac{1}{\Delta W} = \left(\frac{L\sqrt{\varepsilon_0}}{2\pi c}\right)^3 \frac{\omega_m^2}{h} d\Omega.$$

Die pro Zeiteinheit berechnete Wahrscheinlichkeit, daß ein Lichtquant $\boldsymbol{k}_l$ in die Richtung $d\Omega$ unter Frequenzverminderung gestreut wird, beträgt also gemäß (44) und (45)

$$Z_{rs} = \frac{L^3 \varepsilon_0^{3/2} \omega_m^2}{4\pi^2 c^3 h^2} \left(B_{\sigma l m}^{\alpha\beta}\right)^2 \left(M_\sigma' + 1\right) N_l^{\alpha'} \left(N_m^{\beta'} + 1\right) d\Omega **. \tag{45}$$

Da bei der Streuung der Energieimpulssatz gilt, so ist die Frequenz des gestreuten Lichtes durch (3) bestimmt.

---

* P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. **114**, 243, 1927, Gleichung (32).

** Setzt man in (45) den Wert (26) von $B_{\sigma l m}^{\alpha\beta}$ ein, so sieht man, daß die Zahl Z_{rs} der Zusammenstöße der Quanten von der Größe des Grundwürfels unabhängig ist und nur von der Absolutzahl M_σ', $N_l^{\alpha'}$ der vorhandenen Quanten, nicht aber von deren Raumdichte abhängt. Somit hat es in dem von uns betrachteten Falle keinen Sinn, etwa von einem „Wirkungsquerschnitt" der Quanten zu sprechen, denn die Größe dieses Querschnittes würde von der willkürlichen Größe des Grundwürfels abhängen müssen.

Wir nehmen nun an, daß

$$N_m^{\beta'} = 0 \tag{46}$$

ist, was den gewöhnlichen Versuchsbedingungen bei den Streumessungen entspricht, und bemerken, daß die im Abstande $R \gg L$ von dem Würfel L^3 gemessene Intensität $I'(\omega_l - \omega_\sigma)$ des in dem Würfel L^3 gestreuten Lichtes folgendermaßen mit der Anzahl Z_{rs} der gestreuten Lichtquanten zusammenhängt:

$$I'(\omega_l - \omega_\sigma) = \frac{Z_{rs} \cdot h\omega_m}{R^2 \cdot d\Omega}. \tag{47}$$

Drückt man endlich $N_l^{\alpha'}$ durch die Intensität $I(\omega_l)$ des einfallenden linear polarisierten Lichtes mittels der bekannten Beziehung

$$\frac{h\omega_l \cdot N_l^\alpha}{L^3} = I(\omega_l)\frac{\sqrt{\varepsilon_0}}{c} \tag{47'}$$

aus, und setzt in (45) den Wert von $B_{\sigma l m}^{\alpha\beta}$ aus (26) ein, so ergibt sich

$$\frac{I'(\omega_l - \omega_\sigma)}{I(\omega_l)} = \frac{L^3\omega_m^4}{32\pi^2 c^4(\lambda + 2\mu)}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\varrho}\varrho_0\right)^2 \frac{(e_l^\alpha e_m^\beta)^2}{R^2} h\omega_\sigma (M_\sigma' + 1). \tag{48}$$

Der Faktor $(e_l^\alpha e_m^\beta)^2$ zeigt, daß die Schwingungsrichtung e_m des Streulichtes in der durch die Schwingungsrichtung e_l^α des einfallenden und die Fortschreitungsrichtung k_m des gestreuten Lichtes definierten Ebene liegt. Liegt nämlich e_m^β in dieser Ebene, so erhält dieser Faktor seinen Maximalwert:

$$(e_l^\alpha e_m^\beta)^2 = \sin^2\chi, \tag{49}$$

wo χ den Winkel zwischen e_l^α und k_m bedeutet; bei der senkrechten Stellung von e_m^β ist dagegen $e_l^\alpha e_m^\beta$ gleich Null.

Im Falle der antistokesschen Streuung von der Frequenz $\omega_m = \omega_l + \omega_\sigma$ erhält man eine zu (48) ganz analoge Formel, in der nur $M_\sigma' + 1$ durch M_σ' zu ersetzen ist. Es gilt also

$$\frac{I'(\omega_l + \omega_\sigma)}{I'(\omega_l - \omega_\sigma)} = \left(\frac{\omega_l + \omega_\sigma}{\omega_l - \omega_\sigma}\right)^4 \frac{M_\sigma'}{M_\sigma' + 1}. \tag{50}$$

Beachtet man, daß im Temperaturgleichgewicht die Zahl M_σ' der akustischen Quanten gleich

$$M_\sigma' = \frac{1}{e^{\frac{h\omega_\sigma}{kT}} - 1} \tag{51}$$

ist, und vergleicht man (48) und (50) mit den klassisch (aber unter Berücksichtigung der Planckschen Energieverteilung) abgeleiteten Streu-

formeln*, so findet man im Falle der antistokesschen Streuung eine vollständige Übereinstimmung; in der klassischen Formel für die Stokessche Streuung hat man aber M'_σ durch $M'_\sigma + 1$ zu ersetzen, um (48) zu erhalten (vgl. auch S. 363).

§ 7. Die Kombinationsstreuung. Der Einfachheit halber werden wir uns auf optisch isotrope Kristalle des kubischen Systems beschränken. Die einzelnen Elementarzellen des Kristalls sollen durch die Angabe des Vektors $\boldsymbol{l}$ gekennzeichnet werden, wobei $\alpha \boldsymbol{l}$ den Radiusvektor $\boldsymbol{r}_l$ der Zelle und α die Gitterkonstante bedeuten soll. Die Seiten des Grundwürfels L^3 sollen mit den Symmetrieebenen des Kristalls zusammenfallen.

Die Frequenzen der ultraroten Eigenschwingungen des festen Körpers sind, wie schon in § 2 erwähnt, in erster Näherung von der Wellenlänge unabhängig und können den $3s - 3$ Grenzfrequenzen ω_j des Körpers gleichgesetzt werden (s ist die Zahl der Partikel in der Elementarzelle des Kristalls).

Zu jeder von diesen Eigenfrequenzen ω_j gehört ein System der Eigenvektoren $\boldsymbol{a}_{rj}$ ($r = 1,2 \ldots s$), mit dessen Hilfe die durch die ultraroten Schwingungen hervorgerufenen Verrückungen einer Partikel der Art r, die in der Zelle $\boldsymbol{l}$ liegt, folgendermaßen dargestellt werden können**:

$$\boldsymbol{U}_r^l = \alpha^{3/2} L^{-3/2} \sum_{j,\sigma} p_{j\sigma} \boldsymbol{a}_{jr} \cos\left(\omega_j t - \boldsymbol{k}_\sigma \boldsymbol{r}_l + \varphi_j^\sigma\right), \tag{52}$$

wobei der Wellenvektor $\boldsymbol{k}_\sigma$ wie früher den Bedingungen (8') zu genügen hat; $p_{j\sigma}$ und φ_j^σ sind die Amplitude und die konstante Phase der durch ω_j und $\boldsymbol{k}_\sigma$ gekennzeichneten Eigenschwingung. Die Gesamtenergie der Schwingungen ist gleich

$$\overline{W}_B = \sum_{j,\sigma} \omega_j^2 p_{j\sigma}^2 \tag{53}$$

Die ultraroten Schwingungen rufen keine merklichen Dichteänderungen des Körpers hervor; die durch sie verursachten Änderungen der Dielektrizitätskonstante sind vielmehr auf die Deformation der Kristallzellen zurückzuführen. Die Komponenten ε_{xy} des Dielektrizitätstensors in der Zelle $\boldsymbol{l}$ werden in erster Näherung linear von den Verzerrungen $\boldsymbol{u}_r^l$ abhängen:

$$\varepsilon_{xx} = \varepsilon_0 + \Delta\varepsilon_{xx}, \quad \varepsilon_{xy} = \Delta\varepsilon_{xy} \text{ usw.},$$

$$\Delta\varepsilon_{xy} = \sum_{r=1}^{s} \boldsymbol{g}_{xy}^r \boldsymbol{u}_r^l = L^{-3/2} \sum_{j,\sigma} G_{xy}^j p_{j\sigma} \cos\left(\omega_j t - \boldsymbol{k}_\sigma \boldsymbol{r}_l + \varphi_j^\sigma\right), \tag{54}$$

---

* Vgl. z. B. L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922, Gleichung (41), wo aber ω_m^4 näherungsweise durch ω_l^4 ersetzt erscheint und nur die gesamte Intensität der stokesschen und antistokesschen Streustrahlung angegeben ist.

** Vgl. M. Born, l. c., insbesondere §§ 15 und 19.

wobei die Koeffizienten g^r_{xy} durch die Atomstruktur des Kristalls bestimmt sind und

$$G^j_{xy} = \alpha^{3/2} \sum_{r=1}^{s} g^r_{xy} a_{rj} \tag{55}$$

gesetzt ist*. Führt man in Analogie zu (9) und (10) die Bezeichnungen

$$\Theta^j_\sigma = h(\omega_j t + \varphi^\sigma_j), \quad f^j_\sigma = \sqrt{\frac{2}{L^3}} \cos\left(\frac{1}{h}\Theta^j_\sigma - k_\sigma r\right)$$

ein, so ergibt sich

$$\Delta \varepsilon_{xy} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sum_{j,\sigma} G^j_{xy} p_{j\sigma} f^j_\sigma. \tag{54'}$$

Nun ist die Dichte der Wechselwirkungsenergie des Lichtes mit den ultraroten Schwingungen gleich

$$V = \frac{1}{8\pi} \sum_{x,x'} \Delta \varepsilon_{xx'} E_x E_{x'} \tag{56}$$

[vgl. Gleichung (8)]. Führt man in diese Gleichung die Ausdrücke (11) und (54') ein, so erhält man leicht unter Berücksichtigung von (17)

$$\overline{V} = \int V d\tau = \frac{1}{16\pi L^{3/2}} \sum \delta_{0,\sigma \pm l \pm m} G^j_{xx'} e^\alpha_{lx} e^\beta_{mx'} p_{j\sigma} E^\alpha_l E^\beta_m \cos\frac{1}{h}(\Theta^j_\sigma \pm \Theta^\alpha_l \pm \Theta^\beta_m),$$

wo über alle Indizes zu summieren ist.

Führt man jetzt statt der Amplituden E^α_l und $p_{j\sigma}$ der elektromagnetischen und der elastischen Schwingungen die Zahl N^α_l und M^j_σ der entsprechenden Quanten ein, wobei die erstere aus (19) und die letztere aus

$$\overline{W}_B = \sum_{j,\sigma} \omega^2_j p^2_{j\sigma} = \sum_{j,\sigma} h \omega_j M^j_\sigma$$

zu bestimmen ist, so ergibt sich

$$\overline{V} = \sum \delta_{0,\sigma \pm l \pm m} C^{j\alpha\beta}_{\sigma l m} \sqrt{M^j_\sigma N^\alpha_l N^\beta_m} \cos\frac{1}{h}(\Theta^j_\sigma \pm \Theta^\alpha_l \pm \Theta^\beta_m), \tag{57}$$

wo

$$C^{j\alpha\beta}_{\sigma l m} = \frac{1}{4\varepsilon_0}\left(\frac{h^3 \omega_l \omega_m}{L^3 \omega_j}\right)^{1/2} \sum_{x,x'} G^j_{xx'} e^\alpha_{lx} e^\beta_{mx'} \tag{58}$$

gesetzt ist.

Da der Ausdruck (57) der Form nach mit unserem früheren Ausdruck (28) für $\overline{V}$ übereinstimmt, so können die in § 6 erhaltenen Resultate auf den uns jetzt interessierenden Fall der Kombinationsstreuung übertragen werden. Dabei ist nur zu beachten, daß ω_σ jetzt unabhängig von k_σ (also auch unabhängig von der Streuungsrichtung) gleich ω_j zu setzen ist.

* Vgl. Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch, l. c., Gl. (3) u. ff.

Ersetzt man also in (45) $B^{\alpha\beta}_{olm}$ durch $C^{j\alpha\beta}_{olm}$, so erhält man unter Beachtung von (46), (47) und (47′) einen zu (48) analogen Ausdruck für die Intensität der Stokesschen Kombinationsstreuung:

$$\frac{I'(\omega_l - \omega_j)}{I(\omega_l)} = \frac{L^3 \omega_m^4}{64\pi^3 c^4 \omega_j^2} \left(\sum_{x.\,x'} G^j_{xx'} e^{\alpha}_{lx} e^{\beta}_{mx'}\right)^2 \frac{h\omega_j (M'_j + 1)}{R^3}. \quad (59)$$

Für das Verhältnis der Intensitäten der Stokesschen und der antistokesschen Streuung gilt wieder die Gleichung (50)*.

Das Verhältnis der abgeleiteten Streuformeln zu den klassisch berechneten ist genau dasselbe, wie im Falle der „gewöhnlichen", durch akustische Wellen hervorgerufenen Streuung (siehe Ende des § 6). Der aus (50), (51) und (59) folgende Wert von $I'(\omega_l + \omega_j)$ stimmt nämlich vollkommen mit der von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch (l. c.) klassisch berechneten Intensität der antistokesschen Kombinationsstreuung überein. Der Wert (59) von $I'(\omega_l - \omega_j)$ unterscheidet sich von der entsprechenden klassischen Formel (10) von M., L. und L. nur in Hinsicht der Temperaturabhängigkeit: man hat nämlich in (59) $M'_j + 1$ durch M'_j zu ersetzen, um unter Berücksichtigung von (51) die klassische Formel zu erhalten. Die von der Quantentheorie geforderte Temperaturabhängigkeit ist neuerdings experimentell von Landsberg und Mandelstam** bestätigt worden.

Wegen weiterer Diskussion der Streuformeln verweisen wir auf die mehrmals zitierten Mitteilungen von Mandelstam, Landsberg und Leontowitsch und von Landsberg und Mandelstam.

Ich möchte Herrn Prof. Dr. Mandelstam und meinem Freund Dr. Leontowitsch für viele anregende Besprechungen auch an dieser Stelle herzlichst danken.

Moskau, Staatl. Elektrotechn. Forschungs-Institut, Abteil. f. Phys., Oktober-November 1929.

---

* Anmerkung bei der Korrektur. Das neuerdings von G. Placzek ZS. f. Phys. 58, 585, 1929) berechnete Verhältnis des Stokesschen und des antistokesschen Anteiles des von freien Atomen gestreuten Lichtes unterscheidet sich von der Gleichung (50) nur um den Faktor $1 + \frac{4\omega_j\omega_l}{\omega_l^2 - \omega_j^2}$. Das Auftreten dieses Faktors ist wohl auf die Dispersion des Lichtes zurückzuführen, die wir von vornherein vernachlässigt haben.

** ZS. f. Phys., dieses Heft, S. 364.

Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. II.

Von **Gr. Landsberg** und **L. Mandelstam** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1929.)

Die Intensität der Trabanten bei Kombinationsstreuung im Quarz, im Temperaturintervall von 295° abs. bis 810° abs. wurde untersucht. Es stellte sich heraus, daß außer der wohlbekannten Intensitätszunahme der violetten Trabanten, auch eine Zunahme der Intensität der roten Trabanten vorhanden ist. Die erhaltenen Ergebnisse stehen mit den theoretischen Überlegungen im qualitativen Einklang.

§ 1. Die einfache Vorstellung, die man sich gewöhnlich über das Zustandekommen der Trabanten bei der molekularen Lichtzerstreuung auf Grund der Lichtquantenhypothese macht, gibt Rechenschaft über die Frequenzänderung. Schwieriger ist die Frage bezüglich der Intensität der Trabanten und besonders bezüglich ihrer Temperaturabhängigkeit. Man nimmt gewöhnlich an, daß 1. das Verhältnis der Intensitäten der violetten (antistokesschen) und roten (Stokesschen) Trabanten gleich $e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ ist und daß 2. die Intensität der violetten Trabanten mit steigender Temperatur im allgemeinen stark wächst, während die der roten langsam abnimmt*. Was die Aussage unter 1. betrifft, so kann man sie durch das Experiment mit genügender Annäherung als bestätigt betrachten**. Anders sieht es mit der Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Intensität der roten bzw. violetten Trabanten eines jeden für sich. Ein qualitativ schnelles Anwachsen der Intensität der violetten Trabanten ist von vielen Seiten konstatiert worden. Unsere diesbezüglichen Versuche mit Quarz zeigten eine starke Zunahme der Intensität der violetten Trabanten im Temperaturintervall von 20° C bis 210° C***. Dies Resultat wurde dann von Brickwedde und Peters**** im Temperaturintervall von 180° C bis 550° C bestätigt. Krishnan† fand eine Intensitätszunahme bei CCl_4 im Intervall von 34° C bis 81° C. Was die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der roten Trabanten betrifft, so liegen darüber folgende Angaben vor. Landsberg und Leontowitsch†† konnten bei der Temperaturveränderung von 20° C

* P. Pringsheim, Handbuch der Physik, Bd. XXI, S. 619.

** P. Daure, C. R. **188**, 1605, 1929; L. S. Ornstein und I. Rekveld, ZS. f. Phys. **57**, 539, 1929; W. Fabrikant (unveröffentlicht).

*** Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **50**, 769, 1928.

**** F. G. Brickwedde und M. F. Peters, Phys. Rev. (2) **33**, 116, 1929.

† K. J. Krichnan, Nature **122**, 650, 1928.

†† Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **53**, 439, 1929.

bis 210° C in Quarz innerhalb der Meßgenauigkeit weder merkliche Zu- noch Abnahme der Intensität finden. Krishnan glaubte eine Abnahme der Intensität der roten Trabanten im CCl_4 schon in dem kleinen Temperaturintervall (von 34° C bis 81° C) zu konstatieren. Brickwedde und Peters, deren Arbeit uns nur aus einem sehr kurzem Referat bekannt ist, beobachteten im Quarz eine kleine Intensitätsabnahme der roten Trabanten. Diese letzten Beobachtungen sind rein qualitativer Natur und die Angaben beziehen sich auf einzelne Linien. Experimentell scheint uns somit die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der roten Trabanten nicht genügend geklärt zu sein.

Andererseits scheinen uns die einfachen theoretischen Vorstellungen, die eine solche Intensitätsabnahme erwarten ließen, jedenfalls soweit es sich um Kristalle handelt, wenig befriedigend.

Man geht offenbar von der Vorstellung aus, daß das Zustandekommen der roten Trabanten nur durch die Aufnahme eines Energiequantums durch unangeregte Zentren bedingt ist. Betrachtet man aber das Problem von einem anderen Standpunkt aus, so wird dies Resultat wohl nicht genügend begründet erscheinen. Wie wir bereits a. a. O. dargelegt haben*, sind wir der Meinung, daß das Problem der Kombinationsstreuung für Kristalle bei genügend hohen Temperaturen klassisch im Anschluß an die Bornsche Theorie der Kristallgitter behandelt werden kann. Man bekommt für sehr hohe Temperaturen eine annähernde gleiche Intensität der roten und violetten Trabanten und zwar steigen beide ungefähr proportional der absoluten Temperatur. Man muß also jedenfalls für hohe Temperatur eine Zunahme der roten Intensität erwarten. Man sieht übrigens einfach ein, worin die Unvollständigkeit in den oben angegebenen Quantenbetrachtungen liegt.

Beim Kristall sind die infraroten Schwingungen nichts anderes, als Gitterschwingungen und zwar sind es, wie man gewöhnlich annimmt, harmonische Schwingungen** (von der Korrektur auf die Nichtlinearität, welche bei sehr hohen Temperaturen anzubringen ist, wollen wir zunächst absehen). Hier tragen zur roten Intensität mit derselben Schwingungszahl nicht nur die Grundzustände bei, sondern auch alle angeregten Zustände, insofern sie ein Energiequant aufnehmen. Berücksichtigt man dies und macht dabei eine plausible Annahme über die ent-

* Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. angew. Phys. **6**, 154, 1929 (russisch); s. auch ZS. f. Phys. **58**, 250, 1929.

** Ausführlicher darüber s. L. Mandelstam, Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, ZS. f. Phys. **60**, 334, 1930, und Ig. Tamm, ebenda **60**, 345, 1930.

sprechende Wahrscheinlichkeit, so bekommt man folgendes Resultat für die Intensitäten der roten bzw. violetten Trabanten

$$J_r = \frac{A}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \tag{1}$$

$$J_v = \frac{A'}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \tag{2}$$

wo A und A' eine Konstante bedeutet. A verhält sich zu A', wie $\left(\frac{\nu - \nu_i}{\nu + \nu_i}\right)^4$, so daß man in unserem Falle mit genügender Genauigkeit $A = A'$ setzen darf.

Neuerdings hat Ig. Tamm* das ganze Problem der Lichtzerstreuung im Kristall vom Standpunkte der Quantenmechanik behandelt. Für die

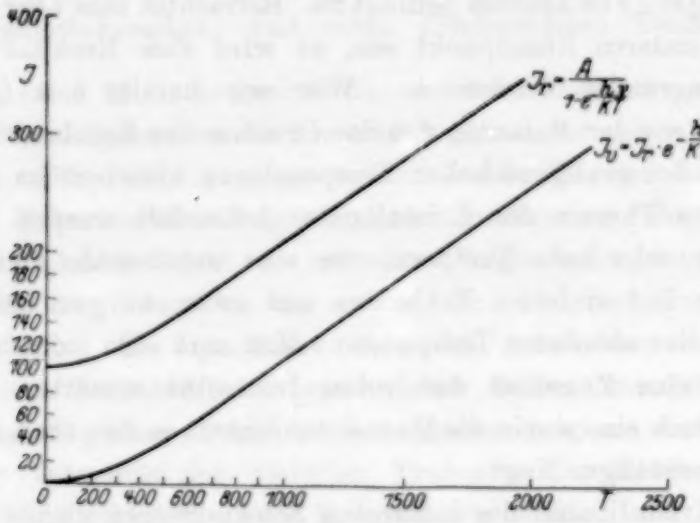


Fig. 1.

Temperaturabhängigkeit der roten und violetten Trabanten bekommt Tamm ebenfalls die Beziehung (1) und (2).

Man hätte also folgenden Temperaturverlauf zu erwarten (Fig. 1). Für hohe Temperaturen findet man das obengenannte klassische Resultat bestätigt. Auch hier ist $\frac{J_v}{J_r} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}$**. Ganz anders würde sich selbst-

* Ig. Tamm, ZS. f. Phys. **60**, 345, 1930.

** In der Arbeit von Landsberg und Leontowitsch ist auf Grund einer vermutungsweise angenommenen Wahrscheinlichkeitsbewertung, die uns jetzt allerdings nicht stichhaltig erscheint, eine etwas andere Beziehung angeführt worden.

verständlich die Sache verhalten bei nicht oszillatorähnlichen Streugebilden (z. B. Rotationsschwingungen beim Gas usw.). Hier werden die verschiedenen angeregten Zustände auch verschiedene Trabanten ergeben. Für die Temperaturabhängigkeit des ersten roten Trabanten wird man hier allerdings eine gewöhnlich vermutete Abnahme bekommen; die integrale Intensität aller dieser Trabanten mußte dagegen mit der Temperatur steigen, ungefähr wie es die Fig. 1 zeigt.

Es erschien uns also bei der oben geschilderten Sachlage wünschenswert, die Frage nach der Intensitätsabhängigkeit der roten Trabanten von der Temperatur in festen Kristallen in einem möglichst großen Intervall zu untersuchen.

§ 2. Die Versuchsanordnung war im wesentlichen dieselbe, wie bei den Untersuchungen von Landsberg und Leontowitsch*. Der Quarzkristall wurde in einem Ofen erwärmt, welcher für Temperaturen bis 900° abs. gebraucht werden konnte. Die Temperaturmessungen geschahen mittels eines Thermoelements Ni Fe.

Nach den Messungen von Landsberg und Leontowitsch war zu erwarten, daß die Intensitätsänderung nicht besonders groß sein werde. Darum konnte man die Intensitätsmarken nach der Methode der Abschwächung des Primärbündels durch Netzfilter anbringen. Die angewandten Netzfilter ließen entsprechend 14%, 16%, 24%, 26,5%, 36%, 50%, 78% und 100% (ohne Netz) des einfallenden Lichtes durch; man konnte auf diese Weise für die Bestimmung der photographischen Schwärzungskurve acht Punkte bekommen, welche ihren Verlauf ziemlich genau definieren. Das Licht einer Quecksilberlampe wurde durch Wasser in einem Quarzgefäße zerstreut, mittels der erwähnten Netzfilter in gewünschtem Maße abgeschwächt und mit einem Fuessschen Quarzspektrographen photographiert. Man kann nach dieser Methode Marken für das ganze Spektrum bekommen, die bezüglich der Intensitätsverteilung dem Spektrum des im Quarz zerstreuten Lichtes viel besser entsprachen, als im Falle, wo das von einem Schirm reflektierte Licht zur Verwendung kam ($1/\lambda^4$-Gesetz) Das Quarzgefäß mit plangeschliffenen Wänden wurde mit destilliertem Wasser gefüllt und blieb einige Tage ruhig stehen, so daß größere Teilchen auf den Boden niedersanken und nur die feinere Suspension in der Flüssigkeit schweben blieb. Die Intensität des vom Wasser zerstreuten Lichtes blieb während der Aufnahme der Marken (ungefähr 10 Stunden) merklich konstant. Die Konstanz der Arbeit der Quecksilberlampen wurde mittels

* Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, l. c.

eines Volt- und Amperemeters kontrolliert. Es wurden zwei Systeme von Marken verschiedener Intensität aufgenommen; beim ersten betrugen die Expositionszeiten 90 Minuten, beim zweiten 45 Minuten für jede Marke. Da die Aufnahmen des durch den kalten und heissen Quarz zerstreuten Lichtes je 120 Stunden dauerten, verhielten sich die Expositionszeiten während der Versuche und der Markenaufnahme wie 80 bzw. 160 : 1. Bei diesem Verhältnis der Expositionszeiten bleibt der Verlauf der charakteristischen Schwärzungskurve bei einer passenden Auswahl von Photomaterialien doch noch unverändert. Wir arbeiteten mit Ilford Monarch-Platten, Entwickler Rodinal Agfa 1 : 15, 8 Minuten bei 20° C. Für Rodinal-Entwickler ist das zugelassene Zeitverhältnis besonders groß und erreicht nach Messungen von Held und Baars* 1000.

Die Expositionszeiten bei den Quarzaufnahmen betrugen, wie schon gesagt, je 120 Stunden. Die Frage der Konstanz der Lampenintensität ist in unserem Falle von besonderer Bedeutuug. Da die Temperatur des Raumes bei der Erhitzung des Ofens merklich steigt (auf ungefähr 10° C), ändert sich das Lampenregime auch ein wenig. Mit einem Schieberheostat wurde dies Regime so reguliert, daß der Wattverbrauch der Lampe während der beiden Aufnahmen derselbe blieb (für „kalte“ Aufnahmen 2,85 Amp. . 69,5 Volt, für „heiße“ 2,65 Amp. . 73 Volt). Die unvermeidlichen Spannungsschwankungen während dieser langen Zeitintervalle (10 Tage) kompensierten sich fast vollständig. Die nach den Angaben der Meßinstrumente ausgerechneten Werte für die in der Lampe verbrauchten Energien sind 23,8 kWh bzw. 23,2 kWh, also praktisch identisch.

§ 3. Da das Lampenregime konstant ist, so liegt es nahe anzunehmen, daß auch die Lichtintensität während beider Versuche unverändert bleibt. Dies wird auch durch folgende Kontrollmessungen indirekt bestätigt. Es wurden auf dem Spektrogramm die Schwärzungsdichten mehrerer Grundlinien der Quecksilberlampe ausgemessen und die entsprechenden Verhältnisse der Intensisäten dieser Linien für kalten und heißen Quarz verglichen. Leider erwiesen sich die Schwärzungen der Grundlinien bei heißem Quarz so bedeutend, daß sie außerhalb der dichtesten Intensitätsmarken fielen. Um diese Messungen auszuführen, sahen wir uns deshalb genötigt, die Schwärzungskurven zu extrapolieren**.

---

* E. F. M. von der Held und B. Baars, ZS. f. Phys. **45**, 364, 1927.

** Es ist leider nicht gelungen, die Versuche zu wiederholen, beziehungsweise auf andere Temperaturen auszudehnen, denn bei Wiederholung des Versuches ist unser außerordentlich gutes Kristallstück gesprungen und unbrauchbar geworden.

Wir beschränkten uns dabei auf diejenigen Linien, deren Schwärzungsdichte sicher noch im Gebiete der normalen Schwärzung der Ilford Monarch-Platten lag. (Die maximale Schwärzungsdichte übersteigt nicht 1,9 und erreichte bei dem größten Teil der untersuchten Linien nur 1,5.) Unter solchen Bedingungen ist eine nicht zu große Extrapolation der Schwärzungskurve wohl zulässig und läßt sich einfach und zuverlässig ausführen, denn in diesem Gebiete laufen unsere Kurven noch geradlinig. Die Fig. 2 gibt ein Beispiel für eine charakteristische Schwärzungskurve. Der punktierte Teil der Kurve entspricht dem Extrapolationsgebiete.

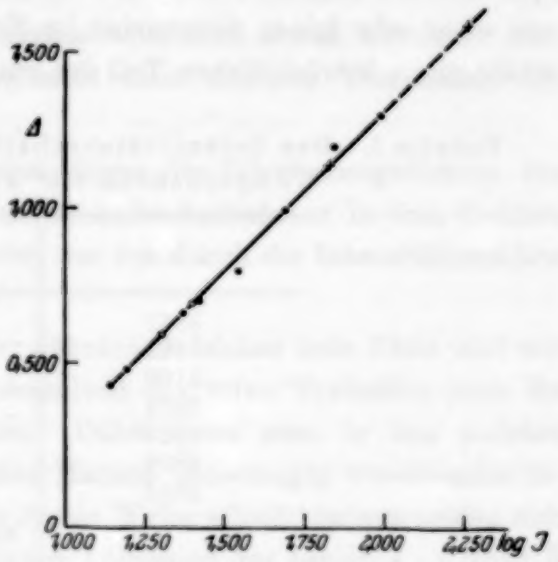


Fig. 2.

In der Tabelle 1 sind die Werte der auf diese Weise erhaltenen Intensitätsverhältnisse einiger Grundlinien zusammengestellt.

Der Mittelwert (2,75) stimmt mit dem Verhältnis der absoluten Temperatur $\frac{T_1}{T_2} = \frac{810}{295} = 2{,}75$ überein*. Wir sehen also, daß die unmittelbaren Messungen der Intensitätszunahme der Grundlinien mit der Temperatur die Annahme der Konstanz der Lampenintensität unterstützen. Dabei ist folgendes zu bemerken. Die Intensität der Grundlinien des zerstreuten Lichtes muß bekanntlich proportional der absoluten Temperatur des streuenden Körpers ansteigen, insofern es sich um molekulare Zerstreuung handelt. Derjenige Teil des Streulichtes, der durch zufällige Inhomogenitäten verursacht wird, oder von einem Defekt der Anordnung (falschem Licht) herrührt, wird allgemein von der Temperatur unabhängig sein. Die gesamte Intensität wird also langsamer als die absolute Temperatur wachsen. Das von uns beobachtete Resultat $\left(\frac{J_{T_1}}{J_{T_2}} = \frac{T_1}{T_2}\right)$ spricht

* Die drei weggelassenen Grundlinien, für die die Schwärzungsdichten bedeutend größer sind, so daß es uns unzulässig erschien, die Schwärzungskurven in diesen Fällen zu extrapolieren, ergaben für das Intensitätsverhältnis der heißen und kalten Aufnahme den Wert 2,65, konnten also die in der Tabelle 1 angegebene Zahl nicht ändern.

für die Konstanz des primären Lichtes, sofern wir annehmen dürfen, daß unsere Anordnung von falschem Licht frei war. Eine andere Deutung wäre die, daß die Anwesenheit eines von der Temperatur unabhängigen falschen Lichtes zufällig durch das Ansteigen der Lampenintensität bei dem Versuche mit heißem Quarz kompensiert wurde. Diese Deutung aber ist wohl aus folgenden Gründen abzulehnen. Da die vermutliche Kompensation für alle Wellenlängen eintritt, müßte das falsche Licht auch dem $1/\lambda^4$-Gesetz folgen. Das bedeutet, daß dieses falsche Licht wohl nur von einer sehr feinen Suspension im Kristall herrühren könnte und diese müßte einen beträchtlichen Teil der gesamten Streuung bedingen. Unsere

Tabelle 1. Das Intensitätsverhältnis der Grundlinien bei den Temperaturen 810° abs. und 295° abs.

λ in Å	$\frac{J_{810}}{J_{295}}$
3341	3,0
3132	2,6
3126	2,6
3024	2,7
2967	2,6
2804	3,1
2654	2,8
	Mittel: 2,75

früheren Versuche mit demselben Kristallstück ließen aber überhaupt keine merkliche, nichtmolekulare Zerstreuung erkennen*. Es ist zu betonen, daß ähnliche außerordentlich reine Quarzkristalle ziemlich selten sind. Bis jetzt verfügten wir nur über zwei Quarzstücke dieser Art. In allen anderen Stücken waren immer fremde Teilchen eingeschlossen, welche die Lichtzerstreuung bedeutend vermehrten.

§ 4. Die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der roten Trabanten bei tiefer und hoher Temperatur wurde durch die Veränderung ihres Aussehens erschwert. Wie wir festgestellt haben** (darauf haben schon früher Brickwedde und Peters hingewiesen), werden bei Temperaturerhöhung einige Trabanten etwas verbreitert, andere aber recht diffus und sogar vollständig verwaschen. Die Trabanten, welche der infraroten Schwingung mit $\lambda = 21{,}5\,\mu$ entsprechen, zeigten die geringste Veränderung. Sie sind gleichzeitig die intensivsten; darum wurden alle unsere

* Gr. Landsberg und M. Leontowitsch, l. c.; Gr. Landsberg und K. Wulfson, ZS. f. Phys. **58**, 95, 1929.

** Gr. Landsberg und L. Mandelstam, ZS. f. Phys. **58**, 250, 1929.

Messungen an diesen Trabanten ausgeführt. Bei der Temperatur 810° abs. werden aber auch diese Trabanten etwas breiter als bei Zimmertemperatur. Um ihre Intensitäten bei verschiedenen Temperaturen zu vergleichen, müßte man die integrale Schwärzung der ganzen von dem Bilde dieses Trabanten besetzten Flächen bestimmen. Uns stand aber nur ein Mikrophotometer von Hartmann für visuelle Beobachtungen zur Verfügung*, welches eine solche Messung nicht zuließ. Wir beschränkten uns darum auf die Bestimmung des Maximalwertes der Schwärzung.

Das Verhältnis der Maximalintensitäten muß etwas kleiner ausfallen als das „echte" Verhältnis, weil einer höheren Temperatur die breiteren Linien entsprechen.

Bei allen ausgemessenen Linien liegen die Schwärzungsdichten der roten Trabanten für heiße und auch für kalte Aufnahmen in dem Gebiete der normalen Schwärzung und treten aus den durch die Intensitätsmarken bestimmten Grenzen nicht heraus.

Hier ist also für die in § 3 erwähnten Bedenken kein Platz und wir könnten das gesuchte Intensitätsverhältnis der roten Trabanten auch für die intensivsten Linien bestimmen. Dabei kann man in den meisten Fällen jedes der beiden Systeme der Marken unabhängig voneinander benutzen; zwei Resultate, die man in dieser Weise erhält, unterscheiden sich voneinander nur sehr wenig. Die roten Trabanten der Linien $\lambda = 3341$ Å und $\lambda = 2967$ Å sind zu schwach, um zuverlässige Ausmessungen zu gestatten; sie wurden darum weggelassen. Die Resultate sind in der Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2. Das Intensitätsverhältnis der roten Trabanten ($\lambda = 21{,}5\,\mu$) bei den Temperaturen 810° abs. und 295° abs.

λ in Å	$\frac{J_{810}}{J_{295}}$ rot
4047	1,26
3663	1,38
3650	1,31
3132	1,20
3126	1,26
3024	1,26
2804	1,36
2654	1,27
	Mittel: 1,29

* Für die liebenswürdige Überlassung dieses Instrumentes danken wir Herrn Prof. W. Fessenkow bestens.

Wir sehen also, daß die Messungen für acht verschiedene Linien die Zunahme der Intensitäten der roten Trabanten um ungefähr 30 % bei einer Temperaturerhöhung von 295° abs. bis 810° abs. ergeben. Nach den oben angeführten Überlegungen scheint uns eine diesbezügliche Täuschung wegen etwaiger Inkonstanz der Lampenintensität* nicht gut möglich.

Die Intensitätszunahme, welche aus unserer Formel (1) und (2) für $\lambda = 21{,}5\,\mu$ und einen Temperaturzuwachs von 295° abs. bis 810° abs. zu erwarten ist, beträgt 60 % der Intensität bei Zimmertemperatur. Die oben angeführten Angaben über die Verbreiterung der Trabanten bei Temperaturerhöhung deuten an, wie man vermutlich zu einem besseren Anschluß an den theoretischen Wert gelangen könnte.

§ 5. Unser Spektrogramm gestattet auch das Verhältnis der Intensität des roten Trabanten zu der des violetten, ebenso wie die Temperaturabhängigkeit der Intensität des violetten Trabanten mindestens für die hellsten Grundlinien zu bestimmen. Dabei muß man aber beachten, daß die violetten Trabanten besonders bei Zimmertemperatur sehr schwach sind und ihre Dichte noch außerhalb des Gebietes der normalen Schwärzung liegt. Außerdem erreicht der Untergrund der photographischen Platten, welcher teilweise von den benachbarten intensiven Linien, teilweise von dem kontinuierlichen Spektrum unserer Lampe herrührt, eine merkliche Dichte, die mit der von dem violetten Trabanten verursachten vergleichbar ist. Darum ist es nicht möglich, das Intensitätsverhältnis der violetten Trabanten unmittelbar, ohne Abschätzung des Untergrundeinflusses zu bestimmen. Diese Abschätzung ist, wie bekannt, ziemlich kompliziert und gibt keinesfalls zuverlässige Resultate. Wir sind folgendermaßen vorgegangen.

Der gemeinsame Untergrund (natürlicher Schleier der Platte) ist so schwach und homogen, daß die nach den Intensitätsmarken erhaltenen Schwärzungskurven ohne Korrektur als richtig betrachtet werden dürfen. Die beobachtete Schwärzungsdichte des Trabanten entspricht der gemeinsamen Wirkung der Trabantenintensität (J) und der Intensität (U) des auf denselben Teil der photographischen Platte wirkenden parasitären Lichtes (kontinuierliches Spektrum des Quarzbogens, Halo von in der Nähe liegenden intensiven Grundlinien). Die im Trabant selbst ausgemessene

* Wenn wir annehmen, daß der ganze Effekt durch die Erhöhung der Intensität der Lampe um 30 % zu erklären ist, so müßten wir 40 % der primären Intensität auf Kosten falschen Lichtes setzen, während wir an unserem Kristalle bei allen früheren Versuchen überhaupt keine merkliche nichtmolekulare Zerstreuung beobachten konnten.

Schwärzung wird also durch die Intensität $(J + U)$ bedingt, die Schwärzung in der unmittelbaren Nähe davon von der Intensität U allein.

Um das Intensitätsverhältnis zweier Linien zu bekommen, bestimmten wir vier Schwärzungsdichten, welche den Intensitäten $(J_1 + U_1)$, U_1, $(J_2 + U_2)$, U_2 entsprachen. Aus den Schwärzungskurven finden wir die Verhältnisse dieser Größen paarweise und bekommen so:

$$\frac{J_1 + U_1}{U_1} = \alpha, \quad \frac{J_2 + U_2}{U_2} = \beta, \quad \frac{U_2}{U_1} = \gamma,$$

wo α, β und γ aus den Schwärzungskurven bestimmt sind.

Daraus folgt

$$\frac{J_1}{U_1} = \alpha - 1, \quad \frac{J_2}{U_2} = \beta - 1, \quad \frac{U_2}{U_1} = \gamma$$

und

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{\alpha - 1}{\beta - 1} \cdot \gamma.$$

Auf diese Weise wird das wahre Intensitätsverhältnis der Trabanten näherungsweise gefunden. Wenn J den Wert von U bedeutend übersteigt, so ist die geschilderte Korrektur belanglos. Die nach dieser Methode bestimmten Verhältnisse der Intensitäten der schwachen Linien sind in den Tabellen 3, 4 und 5 zusammengestellt.

Man sieht deutlich, daß die erhaltenen Werte sich den theoretischen nähern, wenn die angedeutete Korrektur angebracht wird. Für die Tabelle 4, wo beide Intensitäten ziemlich groß im Vergleich zum Untergrund sind, macht die Korrektur nicht viel aus.

Die Messungen der Tabellen 3, 4 und 5 beanspruchen in keiner Weise eine große Genauigkeit und dienen mehr zur Orientierung. Übrigens wurde das Verhältnis $\left(\frac{J_{\text{violett}}}{J_{\text{rot}}}\right)$, wie schon gesagt, von anderen Autoren

Tabelle 3. Das Intensitätsverhältnis der roten und violetten Trabanten bei 295° abs.

λ in Å	Mit Abschätzung des Einflusses des Untergrundes	Ohne Abschätzung des Einflusses des Untergrundes
3650	$\left(\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{violett}}}\right) = 12$	$= 3{,}2$
3132	$\left(\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{violett}}}\right) = 12$	$= 3{,}8$
	Mittel: 12	3,5

Theoretischer Wert nach den Formeln (1 und 2) 9,6.

Tabelle 4. Das Intensitätsverhältnis der roten und violetten Trabanten bei 810° abs.

λ in Å	Mit Abschätzung des Einflusses des Untergrundes	Ohne Abschätzung des Einflusses des Untergrundes
3650	$\left(\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{violett}}}\right) = 2{,}6$	$= 1{,}9$
3132	$\left(\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{violett}}}\right) = 2{,}5$	$= 1{,}9$
	Mittel: 2,55	1,9

Theoretischer Wert 2,25.

Tabelle 5. Das Intensitätsverhältnis der violetten Trabanten bei Temperaturen 810° abs. und 295° abs.

λ in Å	Mit Abschätzung des Einflusses des Untergrundes	Ohne Abschätzung des Einflusses des Untergrundes
3650	$\left(\frac{J_{810}}{J_{295}}\right) = 7$	$= 2{,}2$
3132	$\left(\frac{J_{810}}{J_{295}}\right) = 5$	$= 2{,}5$
	Mittel: 6	2,4

Theoretischer Wert 6,5.

für CCl_4 und einige andere Flüssigkeiten unter günstigeren Bedingungen (größere Intensität) bestimmt und ergab gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte (siehe oben).

§ 6. Das von uns erhaltene Spektrogramm gestattete, nochmals die Intensitäten der roten Trabanten im Verhältnis zu der der Grundlinien zu bestimmen. Eine solche Bestimmung ist schon früher von Landsberg und Leontowitsch auf Grund anderer Versuche ausgeführt worden. Unsere neuen Zahlen unterscheiden sich etwas von den von diesen Verfassern angegebenen. Der Unterschied ist nicht groß und ändert nichts prinzipielles an den dort gezogenen Schlüssen. Die jetzigen Resultate sind aber unter besseren Bedingungen und an mehreren Linien erhalten worden. Wir halten sie für zuverlässiger als die früheren; es scheint uns auch, daß die von Landsberg und Leontowitsch angegebene Meßgenauigkeit etwas überschätzt war.

Die neuen Ergebnisse sind in der Tabelle 6 wiedergegeben.

Man sieht also, daß die Intensität der roten Trabanten im Quarz, welche $\lambda_{\text{infrarot}} = 21{,}5\,\mu$ entsprechen, einen merklichen Teil (ungefähr $^1/_3$) der Grundlinien ausmacht. Dabei ist zu bemerken, daß dieser Anteil

beim Übergange zu kürzeren Wellenlängen etwas zuzunehmen scheint. Die Veränderung mit der Wellenlänge ist aber so unbedeutend, daß das Gesetz der Intensitätsverteilung bei den roten Trabanten in erster Näherung als ein $1/\lambda^4$-Gesetz bezeichnet werden kann. Nach diesem Gesetze konnten wir erwarten, daß das Verhältnis $\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{grund}}}$ dem $\left(\frac{\nu_{\text{rot}}}{\nu_{\text{grund}}}\right)^4$ proportional ist. Man hat aber $\left(\frac{\nu_{\text{rot}}}{\nu_{\text{grund}}}\right)^4 \equiv \left(\frac{\nu_0 - \nu_i}{\nu_0}\right)^4 \equiv 1 - 4\frac{\nu_i}{\nu_0} = 1 - 4\frac{\lambda_0}{\lambda_i}$, wo λ_0 die Wellenlänge der Grundlinien und $\lambda_i = 21{,}5\,\mu$ die eigene infrarote Wellenlänge bedeutet. Bei Änderung von λ_0 von 2650 Å bis 4050 Å

Tabelle 6.

Die relativen Intensitäten der roten Trabanten.

λ in Å	$\frac{J_{\text{rot}}}{J_{\text{grund}}}$ %	
4047	28	
3663	31	28
3650	25	
3132	33	32
3126	31	
3024	30	
2804	38	
2654	38	

muß also das gesuchte Verhältnis um ungefähr 3 % zunehmen. Die von uns beobachtete Zunahme ist merklich größer. Das angegebene Zellenmaterial ist aber nicht umfangreich und genau genug, um irgendwelche Schlüsse auf die Abhängigkeit der Anregungsfunktion von der Wellenlänge zu gestatten.

Den Herren Studenten G. Rassoroneff und F Wulfson, welche uns bei einigen Versuchen und Messungen unterstützten, sprechen wir unseren Dank aus.

Moskau, den 29. November 1929.

Staatl. Elektrotechn. Forschungs-Institut, Abteil f. Phys.

Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie in Berlin-Dahlem.

Über die Ionisierung von Dicyan durch langsame Elektronen.

Von **K. E. Dorsch** und **H. Kallmann** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 17. August 1928.)

Es wird die Ionisierung in $(CN)_2$ gemessen. Es entstehen $(CN)_2^+$-, C_2^+-, CN^+- und C^+-Ionen. Sie werden primär durch Elektronenstoß gebildet.

Wir haben uns der Untersuchung der durch den Stoß langsamer Elektronen verursachten Ionisationsvorgänge bei mehratomigen Molekülen zugewendet. Hier interessiert vor allem die Frage, ob diese Moleküle durch den Stoß genügend schneller Elektronen im allgemeinen weitgehend in ihre Bestandteile zerlegt werden oder ob die Prozesse, bei denen irgendein Zerfallion gebildet wird, nur verhältnismäßig selten auftreten. Bei zweiatomigen Molekülen scheint es im allgemeinen so zu sein, daß primäre Atomionenbildung in einem Ausmaß von einigen Prozent der Molekülionenbildung auftritt.

Die Untersuchung der Ionisationsprozesse im Dicyan ist zu einem gewissen Abschluß gekommen und soll im folgenden mitgeteilt werden.

Im allgemeinen haben wir bisher gefunden, daß die Ausbeute an Zerfallsionen gering ist.

Zunächst geben wir eine Übersicht der beim Dicyan überhaupt möglichen Elementarprozesse und der Energien, bei denen sie zum ersten Male auftreten können. Es entsteht Dicyan aus amorpher Kohle und Stickstoffmolekülen nach dem chemisch bestimmten Energieschema (1)

$$C_2N_2 = [C] + N_2 - 66\ \text{Cal}. \qquad (1)$$

Da man die Verdampfungswärme für Kohle (140 Cal pro Atom) und auch die Dissoziationswärme des Stickstoffs (210 Cal) ungefähr kennt, ergibt sich für die Zerspaltung des Dicyans in die Atome mit verhältnismäßiger Sicherheit folgendes Energieschema:

$$C_2N_2 \rightarrow 2\,C + 2\,N = 425\ \text{Cal} = 18{,}5\ \text{Volt}.$$

Tabelle 1.

Nr.	Elementarprozeß	Minimale Energie, die zum Prozeß erforderlich ist	Spannung, bei welcher die Ionen auftreten
1	$C_2N_2 \rightarrow C_2N_2^+$	$J_{C_2N_2}$	13,5
2	$C_2N_2 \rightarrow CN + CN^+$	$J_{CN} + 2{,}3$	18
3	$C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + N_2$	$J_{C_2} + 3$	17
4	$C_2N_2 \rightarrow C_2 + N_2^+$	19	nicht beobachtet
5	$C_2N_2 \rightarrow C^+ + C + N_2$	20,7	22,5
6	$C_2N_2 \rightarrow C_2 + N + N^+$	26,5	nicht beobachtet

Ferner wird aus optischen Daten vermutet, daß die Dissoziationswärme des CN-Moleküls gleich 8,1 Volt ist, die des C_2-Moleküls zwischen 6 und 7 Volt liegt. Es ergibt sich somit:

$$C_2N_2 \rightarrow 2\,CN = 18{,}5 - 16{,}2 = 2{,}3 \text{ Volt},$$
$$C_2N_2 \rightarrow C_2 + N_2 = 18{,}5 - 6{,}5 - 9 = 3 \text{ Volt}.$$

In der Tabelle haben wir in der ersten Kolonne die möglichen Elementarprozesse zusammengestellt, in der zweiten die Energiewerte eingetragen, bei welchen die betreffenden Ionen zum ersten Male auftreten können. Als J_M sind dabei die bisher unbekannten Ionisierungsenergien des Moleküls M bezeichnet.

Wir gehen nun zu den Versuchsresultaten über. Nach der Methode der positiven Ionenstrahlanalyse haben wir die Ionisationsvorgänge im Dicyan untersucht. Der Apparat war derselbe, der in der Arbeit von Kallmann und Rosen benutzt wurde*. Das Gas wurde in abgeschmolzenen Röhrchen von der Firma Kahlbaum bezogen und die Röhrchen direkt an die Apparatur angeschmolzen. Alle Versuche wurden im strömenden Gase ausgeführt.

Die Versuche wurden dadurch häufig gestört, daß sich im Vakuumgefäß an vielen Stellen ein bräunlicher Überzug von Policyaniden bildete, der alsbald ein sauberes Messen unmöglich machte.

Zu den Versuchsresultaten, die in der letzten Kolonne der Tabelle 1 eingetragen sind, ist folgendes zu bemerken:

Die Entstehungsspannungen der Ionen sind von uns in üblicher Weise durch Vergleich mit Argon kontrolliert. Der Wert 13,5 Volt für die Entstehung des C_2N_2-Ions ist der genaueste, da die Intensität/Spannungskurve von diesem Werte ab sehr steil ansteigt. Die entsprechenden

* Siehe H. Kallmann und B. Rosen, ZS. f. Phys. 58, 52, 1929.

Kurven für andere Ionenarten verlaufen viel flacher, ihre Entstehungsspannungen sind daher nur weniger genau zu bestimmen; wir vermuten, daß die wirklichen Werte für die Entstehung dieser Ionen 1 bis 2 Volt tiefer liegen als die gemessenen. Somit dürfen die noch unbekannten Ionisierungsspannungen J_{CN} und J_{C_2} die Werte*

$$J_{CN} = \text{etwa } 14 \text{ Volt},$$
$$J_{C_2} = \text{„ } 12 \text{ „}$$

haben. Hierbei ist die Annahme gemacht, daß das Auftreten der C_2^+-Ionen bei 17 Volt wirklich auf dem Elementarprozeß $(C_2N_2) \rightarrow C_2^+ + N_2$ beruht und nicht etwa auf den Prozeß $C_2N_2 \rightarrow C_2^+ + 2N$ zurückzuführen ist. Daß erstere Annahme zutrifft, wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit von Kallmann und Rosen gezeigt werden.

Ferner ist die wohlberechtigte Annahme gemacht worden, daß die entstehenden Moleküle und Molekülionen kernschwingungsmäßig nur wenig angeregt sind.

Stickstoffatomionen sind von uns nicht beobachtet worden, Stickstoffmolekülionen nur bei starker Belastung des Glühfadens, was auf eine Zerfallreaktion an diesen hindeutet.

Beim schwachen Glühen sind auch bei höheren Spannungen die N_2^+-Ionen nur spurenweise gefunden worden.

Die Intensitäten der einzelnen Ionenarten sind von der Spannung und vom Druck stark abhängig. Die Spannungsabhängigkeit ist durch den ungleichen Verlauf der Intensität/Spannungskurve verursacht. Die Abhängigkeit vom Druck erklärt sich durch Umladungserscheinungen und wird in einer schon im Druck befindlichen Arbeit ausführlich besprochen.

Bei 50 Volt elektronenbeschleunigender Spannung und kleinen Drucken, bei welchen die Umladungen noch keine Rolle spielen können, sind die Intensitätsverhältnisse der Ionen:

$$C^+ : C_2^+ : CN^+ : C_2N_2^+ = 1{,}5 : 1 : 2 : 12.$$

* Vgl. die demnächst erscheinenden Arbeiten von Kallmann und Rosen.

Durchgang eines Hochfrequenzstromes durch eine Entladung in Gasen.

Von **B. Klarfeld** in Moskau.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1929.)

Mit Hilfe der Braunschen Röhre wurden die Oszillogramme des durch eine Entladung in verschiedenen Gasen hindurchgehenden Hochfrequenzstromes beobachtet. Dieser Strom bleibt in seiner Phase hinter der Spannung an den Elektroden zurück. Außerdem nimmt bei Erhöhung der Frequenz der Widerstand der Entladungsstrecke zu. Die gewonnenen Daten stimmen mit den Resultaten einer vorangegangenen Arbeit überein.

Die in letzter Zeit erschienene große Anzahl Anordnungen und Apparate, in denen eine Röhre mit Glimmentladung die Rolle des Schwingungsgenerators, des Detektors, des Oszillographen usw. spielt, sowie die Anwendung der Entladungsröhre auf verschiedene elektrische Messungen, regt die Frage des Studiums der dynamischen Entladungscharakteristiken an.

Bei einer dynamischen Änderung der Spannung an den Elektroden einer Glimmentladung folgt die mit der Spannungsänderung verknüpfte Schwankung der Stromstärke nicht der statischen Entladungscharakteristik Das ist die Folge davon, daß für die Änderung der Stromstärke ein gewisses Zeitintervall erforderlich ist. Die Größe dieses Intervalls hängt einerseits von der Geschwindigkeit der Veränderung des Ionisationszustandes des Gases ab*, andererseits von sekundären Ursachen: von der Geschwindigkeit der Temperaturveränderung der Elektrodenfläche, der Temperaturänderung des Gases usw.

Wenn eine an den Elektroden einer Glimmentladung wirkende konstante Spannung eine sinusoidale Komponente hat, so kann man, im Hinblick auf die obenerwähnten Faktoren, für diese Komponente eine gewisse Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom erwarten. In der Tat wird die Vergrößerung der Ionisierung des Gases zeitlich hinter der Vergrößerung der Spannung zurückbleiben, und umgekehrt wird bei Verminderung der Spannung die Ionisierung noch einige Zeit den erhöhten Wert behalten. Infolgedessen wird die Phase der Stromkurve (deren Form infolge der nicht vollen Äquivalenz von Entladung und Ohmschem

* H. Dänzer gibt in seiner Arbeit [Ann. d. Phys. (5) **2**, 27, 1929] die Zeit des Bestehens freier Elektronen im Gase nach dem Ausschalten der Entladungsspannung an. Diese Zeit ist von der Größenordnung 10^{-4} — 10^{-3} Sek.

Widerstand etwas verzerrt sein wird) hinter der Spannungsphase zurückbleiben.

Ferner kann man erwarten, daß, wenn man, ohne die Amplitude der veränderlichen Spannungskomponente zu verändern, die Frequenz der Schwingungen erhöht, infolge der Trägheit der Entladung in bezug auf ihre Änderung die Amplitude der Stromschwankungen abnehmen wird. Dies Resultat wird einer Widerstandserhöhung der Entladung gegen den hindurchgehenden Wechselstrom äquivalent sein.

Beide Erscheinungen: die Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom und die Widerstandserhöhung der Glimmentladung für den Wechselstrom mit Frequenzerhöhung wurden bereits früher vom Verfasser* untersucht. Die für diesen Zweck angewandte Methode war in den Hauptzügen dieselbe wie bei den Arbeiten von Hagenbach und Wehrli** über den Durchgang von Strömen hoher Frequenz durch den Lichtbogen. Die Methode besteht in folgendem: In den mit einem Lampengenerator von ungedämpften Schwingungen schwach verbundenen Schwingungskreis wurde eine mit Argon gefüllte Entladungsröhre bei einem Druck von 8 mm Quecksilbersäule eingeschaltet. Die Entladung wurde von einer besonderen Gleichstromquelle aus gespeist. Mit Hilfe eines Thermoelementes wurde die Stärke des Wechselstromes in dem Kreise bei Resonanz mit dem Generator gemessen; danach wurde die Entladungsröhre durch einen Widerstand ohne Kapazität und Induktion ersetzt, dessen Größe so gewählt wurde, daß die Stromstärke in dem wieder auf Resonanz abgestimmten Kreis den früheren Wert erreichte. Der Betrag eines so gewählten Widerstandes war gleich dem Widerstand der Glimmentladung gegen den Wechselstrom. Aus den Experimenten ergab sich, wie zu erwarten, daß der Entladungswiderstand unter sonst gleichen Bedingungen mit der Frequenzzunahme des Wechselstromes wächst, wobei eine Annäherung des Widerstandswertes an einen Grenzwert nicht beobachtet wurde.

Beim Ersatz des Ohmschen Widerstandes in dem in Rosonanz mit dem Generator abgestimmten Kreis durch eine Glimmentladung wurde eine Zerstörung der Resonanz zwischen dem sekundären Kreis und dem Generator beobachtet, und um die Resonanz wiederherzustellen, mußte die Kapazität des Kreises verringert werden. Solche Verringerung der Kapazität ist das Resultat einer induktiven Phasenverschiebung zwischen Spannung und Strom an den Entladungselektroden. Wenn diese Wirkung

* ZS. f. Phys. **38**, 289, 1926.

** Ebenda **20**, 96, 1924.

der Entladungsröhre formal dem Vorhandensein einer neu hinzutretenden Selbstinduktion in dem Kreise gleichgesetzt wird, kann man den Phasenverschiebungswinkel berechnen. Dieser Winkel betrug 20 bis 30°.

Die beschriebene Untersuchungsmethode ist eine indirekte, da über den Prozeß des Durchganges des Wechselstromes durch die Entladung nach elektrischen Messungen im Schwingungskreis geurteilt wurde. Es war daher von Interesse, direkte Beobachtungen mit Hilfe der Braunschen Röhre vorzunehmen. Schwierigkeiten bot nur die Auswahl einer Anordnung für die Oszillographierung insofern, als die Anordnung den Anforderungen einer genauen Wiedergabe und einer bedeutenden Empfindlichkeit entsprechen mußte und schließlich bei der Oszillographierung die Ablenkung des Elektronenbündels in der Braunschen Röhre nur unter dem Einfluß der Wechselkomponenten des Stromes und der Spannung

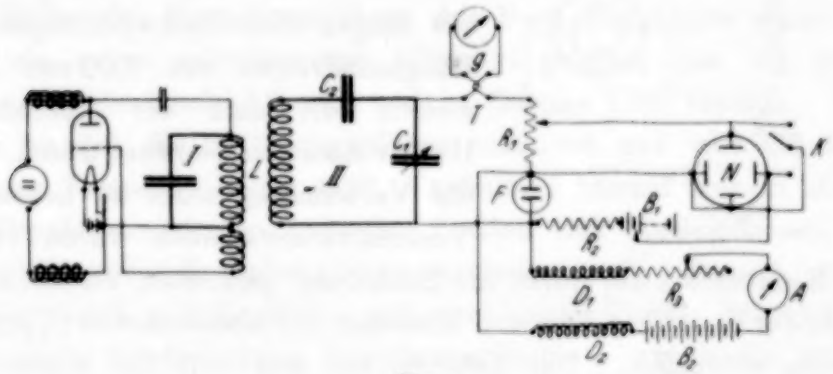


Fig. 1.

erfolgen durfte. Nach Prüfung verschiedener Möglichkeiten der Oszillographierung wurde als bequemste und am wenigsten entstellenden Einflüssen unterworfene die folgende, in Fig. 1 abgebildete Anordnung gewählt. Die ungedämpften Schwingungen in dem Kreise I wurden mit Hilfe einer 500 Watt-Elektronenröhre erzeugt, die durch Gleichstromquellen gespeist wurde. Der mit dem Generator schwach verbundene Kreis II mit einem äußerst kleinen Dämpfungsdekrement bestand aus einer Selbstinduktion L und den hintereinandergeschalteten Kapazitäten C_1 und C_2. Die Entladungsröhre F wurde zusammen mit dem Vorschaltwiderstand R_1 mit der Kapazität C_1 parallel geschaltet. Der Gleichstrom der Glimmentladung kam von der Akkumulatorenbatterie B_2 und wurde durch den regulierenden Widerstand R_3 und die den Wechselstrom gegen die Batterie B_2 abschließenden Drosselungen D_1 und D_2 geleitet. Die Kapazität C_2 schloß den Gleichstrom gegen die Selbstinduktion L ab. Der Spannungsabfall auf dem kapazitäts- und induktionsfreien Wider-

stand R_1 ist in jedem Augenblick der Stärke des durch die Entladung gehenden Wechselstromes proportional, und dieser Spannungsabfall wurde an das eine Paar der Ablenkungsplatten der Braunschen Röhre gelegt. Auf das andere Plattenpaar wurde die Spannung der Entladungselektroden geschaltet. Die Batterie B_1, deren Spannung beliebig verändert werden konnte, diente zur Kompensation der konstanten Komponente der Spannung in der Entladung. Mit Hilfe des Umschalters K konnte man jedes beliebige Paar der Ablenkungsplatten der Braunschen Röhre kurzschließen und hierdurch auf den Oszillogrammen die Koordinatenachsen erhalten. Die verwandte Braunsche Röhre mit glühender Kathode war vom Typus der vom Trust der Schwachstromfabriken in Leningrad hergestellten. Das Beschleunigungsfeld des Elektronenbündels hatte 250 bis 300 Volt. Der 44000 Ohm betragende Widerstand ohne Induktion und Kapazität R_1 bestand aus langen Zick-Zackwicklungen eines Manganindrahtes von 0,02 mm Durchmesser, die nach der Methode von Hahnemann angeordnet waren. Durch die Verwendung eines so bedeutenden Vorschaltwiderstandes wurde erreicht, daß die Kurvenform des durch die Entladung geleiteten Wechselstromes der Kurve der Spannung E an den Klemmen des Kondensators C_1 praktisch vollkommen entsprach. Um festzustellen, wie weit die Kurve E bei Anordnung von Widerstand R_1 + Glimmentladung im Nebenschluß zur Kapazität C_1 von einer Sinuslinie abweicht, wurde das in Fig. 2 angegebene Schema verwandt. Der Spannungsabfall an der Kapazität wurde einem Plattenpaar der Braunschen Röhre, der Spannungsabfall auf dem Widerstand dem anderen Paare zugeleitet. Die Werte der Kapazität und des Widerstandes wurden so gewählt, daß die Ablenkung des Elektronenbündels in der Braunschen Röhre in den beiden zueinander senkrechten Richtungen gleich war. Alsdann mußte infolge der Phasenverschiebung um $\pi/2$ zwischen der Spannung auf der Kapazität und auf dem ihr vorgeschalteten Widerstand die Lissajoussche Figur auf dem fluoreszierenden Schirm einen regelmäßigen Kreis bilden. Beim Vorhandensein von Verzerrungen der Kurve E mußte der Kreis wellig werden. Die ausgeführten Versuche zeigten, daß der Kreis regelmäßige Gestalt hatte, woraus man schließen konnte, daß die Kurve E und folglich auch der durch die Entladung gehende Wechselstrom die regelmäßige sinusoidale Form hatten.

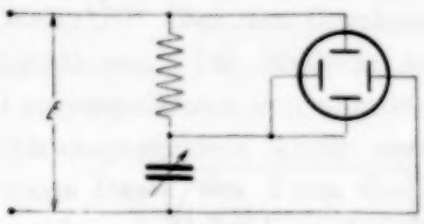


Fig. 2.

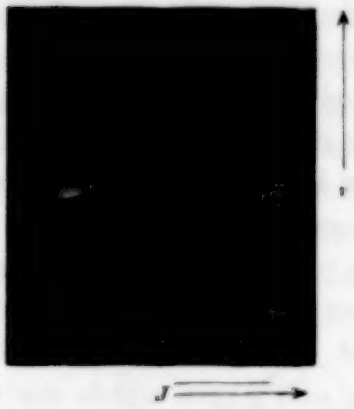
Die Drosseln D_1 und D_2 waren Spulen ohne eisernen Kern, deren Selbstinduktionskoeffizient ungefähr 0,25 H betrug, was im vorliegenden Falle vollkommen genügte.

Die für die Untersuchung verwandten Entladungsröhren wurden mit Argon, Neon und Wasserstoff gefüllt. Sie stellen Glasballons dar, welche die Form einer Kugel von 160 mm Durchmesser hatten, in deren Zentrum sich in gegenseitiger Entfernung von 10 mm zwei an der Außenseite mit dünnen Glimmerblättchen bedeckte Molybdänplättchen von $30 \times 30\,mm^2$ befanden, so daß eine Entladung nur in dem Raume zwischen den Elektroden erfolgen konnte. Der zur Füllung der Röhre verwendete Wasserstoff wurde auf elektrolytischem Wege mit nachfolgender Reinigung von Wasserdämpfen durch Ausfrieren gewonnen. Argon und Neon wurden von der Firma „Ges. f. Lindes Eismaschinen“ bezogen und enthielten Beimischungen: Argon 0,5 % Stickstoff und Neon sowie 1 % Helium. Beim Füllen der Entladungsröhren mit Neon und Argon wurde das Gas durch ein enges spiralförmiges Glasrohr geleitet, das mit aktivierter Kokosnußkohle beschickt war und in flüssige Luft tauchte. Vor dem Füllen wurden die Entladungsröhren evakuiert und während 5 Stunden auf einer Temperatur von 400° C gehalten; hierauf wurden die Quecksilberdämpfe ausgefroren und eine Portion Gas hineingelassen, mit der eine Zeitlang die Entladung vorgenommen wurde. Danach wurde das Gas abgepumpt und die Röhre mit einer neuen Portion beschickt. Nach mehrmaliger Wiederholung des Gasauswechsels wurde die Röhre endgültig bis zum gewünschten Druck gefüllt und abgeschmolzen.

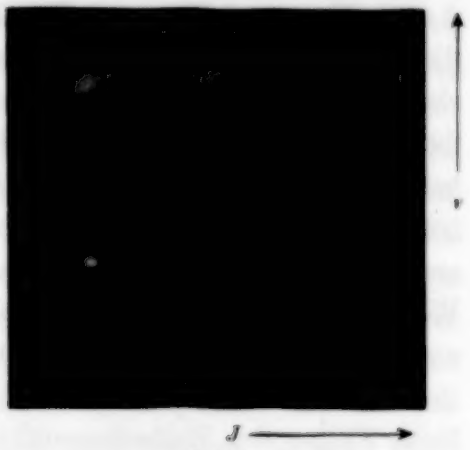
Die Frequenzen, bei denen die Oszillogramme aufgenommen wurden, betrugen 4300 und 36 700 Per./sec. Bei noch höheren Frequenzen begann der Einfluß der Kapazitätsstörungen sich stark bemerkbar zu machen, so daß es schwierig wurde, verläßliche Resultate zu erhalten. Einige der oszillographischen Aufnahmen sind in Fig. 3 wiedergegeben. In allen Fällen stellten die Oszillogramme Ellipsen von unregelmäßiger Form dar. Der Wert der Phasenverschiebung, welcher der Form dieser Ellipsen entsprach, betrug 20 bis 40°, was mit den Ergebnissen der vorhergehenden Arbeit, welche nach der Methode des Ersatzes der Glimmentladung in dem Schwingungskreis durch einen Widerstand erhalten wurden, ziemlich gut übereinstimmt.

Ein Oszillogramm, das sich auf eine Entladung in Wasserstoff bei dem Druck von 10 mm Quecksilbersäule, bei einer Gleichstromstärke von 13 mA und bei einer Wechselstromkomponente von 3,9 effektiven Milliampere mit einer Frequenz von 36 700 Per./sec bezieht, ist in Fig. 4 in nach der

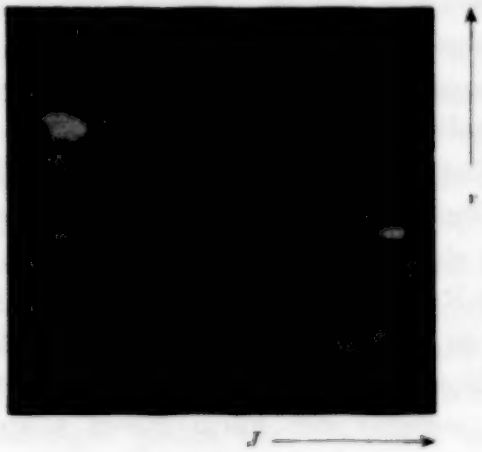
Zeit abgewickelter Form abgebildet. Interessant ist die Tatsache, daß bei der durch den verhältnismäßig hohen Wert des Widerstandes R_1 (Fig. 1) verursachten regelmäßigen sinusoidalen Form der Wechselstrom-



Argon
$p = 10$ mm.
$f = 4300$ Per./sec.
$J_g = 11$ mA.
$J_w = 3{,}5$ mA.



Argon
$p = 10$ mm.
$f = 36\,700$ Per./sec.
$J_g = 15$ mA.
$J_w = 4{,}8$ mA.



Argon
$p = 3$ mm.
$f = 36\,700$ Per./sec.
$J_g = 13$ mA.
$J_w = 1{,}3$ mA.

Wasserstoff
$p = 10$ mm.
$f = 36\,700$ Per./sec.
$J_g = 13$ mA.
$J_w = 3{,}9$ mA.

Fig. 3.

komponente die Amplitude der Spannungszunahme in bezug zu dem Niveau des Gleichstromes die Amplitude der Spannungsabnahme übertrifft. Die Richtung der Zunahme der Spannungssumme und der Stromsumme ist

in Fig. 4 entsprechend durch das Zeichen +, die Richtung der Abnahme durch das Zeichen — kenntlich gemacht. Die Form der Spannungskurve weicht merklich von einer Sinuslinie ab.

Obgleich der Nachweis einer bestimmten Abhängigkeit zwischen der Phasenverschiebung und der Gasart, dem Druck des Gases, der Stromstärke u. a. m. in Anbetracht der komplizierten Herstellung der Oszillogramme schwierig war, wurde immerhin aus den Beträgen der Ablenkungen des Elektronenbündels im Oszillographen festgestellt, daß unter ungefähr gleichen Bedingungen die Entladung in Wasserstoff einen mehrfach geringeren Widerstand für die Wechselstromkomponente hat, als die Entladung in Argon oder Neon. Der Grund dieser Erscheinung ist wahrscheinlich in der größeren Beweglichkeit der Wasserstoffionen zu suchen.

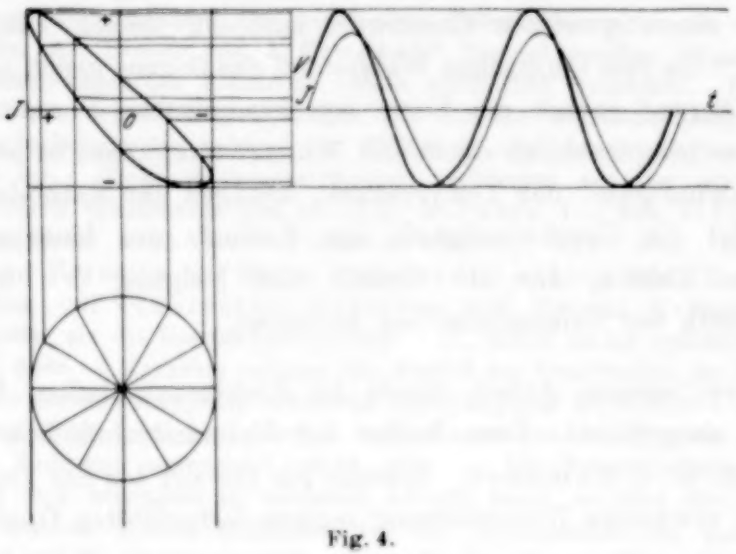


Fig. 4.

Bei Durchsicht der Oszillogramme bestätigte sich auch, daß das Verhältnis zwischen dem Werte der Amplitude der veränderlichen Spannungskomponente und der Amplitude der veränderlichen Stromkomponente bei Erhöhung der Frequenz zunimmt.

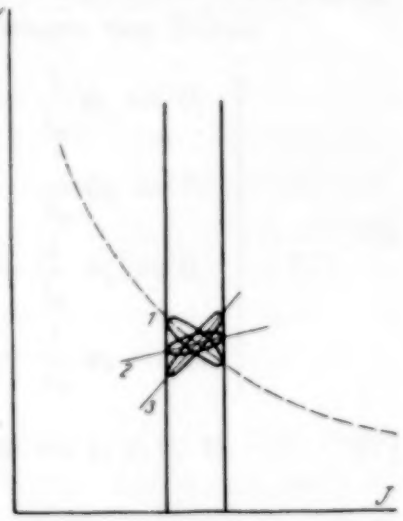


Fig. 5.
1. Niedrige Frequenz.
2. Mittlere Frequenz.
3. Hohe Frequenz.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die für die Glimmentladung erhaltenen Resultate

an ähnliche von Simon* für den Lichtbogen erhaltene erinnern. In Fig. 5 sind die der statischen Charakteristik superponierten dynamischen Charakteristiken des Bogens veranschaulicht. Mit Frequenzzunahme der veränderlichen Stromkomponente bildet die große Achse der für den Bogen erhaltenen Ellipsen einen immer weiter zunehmenden Winkel mit der Abszissenachse, wobei jedoch dieser Winkel im Gegensatz zur Glimmentladung einem gewissen Grenzwert zustrebt, dessen Tangente nach Duddell** als dem Ohmschen Widerstand des Bogens gleich angenommen wird. Während jedoch die Form der dynamischen Charakteristik des Lichtbogens hauptsächlich durch die Wärmebedingungen seines Brennens (die Geschwindigkeit der Temperaturänderungen der Kathode) bestimmt wird, bildet die Geschwindigkeit des Verlaufs der Ionenprozesse den wichtigsten Faktor, der die Gestalt und Neigung der dynamischen Charakteristik der Glimmentladung bestimmt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Elektrotechnischen Institut der U. S. S. R. ausgeführt. Dem Leiter der Vakuumtechnischen Abteilung, Herrn Prof. W. I. Romanow, spreche ich für die bei der Durchführung der Arbeit erwiesene Unterstützung meinen tiefgefühlten Dank aus.

Moskau, Dezember 1929.

* Vgl. A. Hagenbach, Der elektrische Lichtbogen, S. 168.
** Ebenda, S. 103—113.

Das Reflexionsvermögen und die Reflexionspolarisation der Elektronenwellen.

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

Ausgehend von der Annahme des konstanten Potentialsprunges an der Grenze zweier Medien, die bereits von J. Frenkel* benutzt worden ist, werden die Reflexionserscheinungen der Elektronenwellen ausführlich behandelt. Es wird die Diracsche Form der Wellengleichungen der Materie zugrunde gelegt, was bei größeren Geschwindigkeiten infolge der Gültigkeit der relativistischen Mechanik unentbehrlich ist. Diese Wellengleichungen, verbunden mit der obigen Grenzbedingung, liefern vollständige und strenge Formeln für die reflektierten Amplituden und das Reflexionsvermögen, die den bekannten Fresnelschen Formeln der Optik weitgehend analog sind. Diese Formeln gehen übrigens bei senkrechter Inzidenz und für die Wellenlängen, die bedeutend größer als die Comptonwellenlänge sind, genau in die optischen Formeln von Fresnel über. — Nachdem anfangs der Begriff der Polarisation der Elektronenwellen als die lineare Kopplung zwischen unabhängigen Diracschen Amplituden präzisiert worden ist, wird nun gezeigt, daß es eine Erscheinung, die der Polarisation durch Reflexion entspricht, nicht gibt. — Die Frenkelsche Annahme bedeutet, wie sich besonders im nächsten Aufsatz zeigt, welcher die Drudesche Theorie der Farben dünner Blättchen auf die Elektronenwellen ausdehnt, die „Durchsichtigkeit" für Elektronenwellen im optischen Sinne. Wenn diese Annahme annähernd verwirklicht werden kann, können die abgeleiteten Formeln einer experimentellen Prüfung unterzogen werden. Auch abgesehen davon dürfte die durchgeführte Theorie für die Wellenmechanik von Interesse sein.

1. Ebene Materiewelle und Polarisation. In einer früheren Arbeit** ist die ebene Materiewelle gemäß den bei größeren Geschwindigkeiten geltenden relativistischen Wellengleichungen von Dirac

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_3}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_4}{\partial x}+\frac{\partial\psi_4}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial z}+\frac{1}{\lambda_0}\psi_1=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_4}{\partial t}+i\frac{\partial\psi_3}{\partial x}-\frac{\partial\psi_3}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_4}{\partial z}+\frac{1}{\lambda_0}\psi_2=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_1}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_2}{\partial x}-\frac{\partial\psi_2}{\partial y}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial z}+\frac{1}{\lambda_0}\psi_3=0,\\
&\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_2}{\partial t}-i\frac{\partial\psi_1}{\partial x}+\frac{\partial\psi_1}{\partial y}+i\frac{\partial\psi_2}{\partial z}+\frac{1}{\lambda_0}\psi_4=0,
\end{aligned}\right\} \qquad \text{(I)}$$

$$\Delta\psi_k-\frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi_k}{\partial t^2}=\frac{1}{\lambda_0^2}\cdot\psi_k, \qquad (k=1,2,3,4) \qquad \text{(I')}$$

* C. R. 7. Januar 1929. Die Resultate scheinen mir nur angedeutet zu sein und sind, was die ebene Welle anbetrifft, nicht in aller Allgemeinheit durchgeführt. Die Analoga der Fresnelschen Formeln sind nicht explizite aufgestellt.

** ZS. f. Phys. **56**, 818, 1929.

streng behandelt worden. (Dabei bedeutet $\lambda_0 = \frac{h}{mc}$ die Comptonwellenlänge = Wellenlänge des Lichtquants, dessen Masse gleich der Elektronenmasse ist = Wellenlänge des Elektrons, dessen Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{2}} = 0{,}7\,c$ ist.) Führen wir noch die Zahl

$$n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0} \tag{1}$$

als „Comptonbrechungsindex" (oder kurz „Comptonindex") ein, so kann man die Resultate folgendermaßen zusammenfassen: Die Viererwellenfunktion ist dargestellt durch

$$\psi_k = a_k e^{\frac{i}{\lambda}(c\sqrt{1+n_0^2}\,t - x\cos\varphi - y\sin\varphi)}; \tag{2}$$

die Normale dieser ebenen Welle bildet den Winkel φ mit der x-Achse, und die Wellenebene ist normal auf der x-y-Ebene. Die vier Amplituden sind nicht voneinander unabhängig, sondern es bestehen die Beziehungen

$$\left.\begin{aligned} a_3 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\left\{-a_1\sqrt{1+n_0^2} + a_2 e^{-i\varphi}\right\}, \\ a_4 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\left\{a_1 e^{i\varphi} - a_2\sqrt{1+n_0^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Die Amplituden a_1 und a_2 sind im feldlosen Raume voneinander unabhängig; aber z. B. im Magnetfeld sind sie gekoppelt durch $a_1 + a_2 = 0$*. Diese Kopplung und allgemeiner jede lineare Abhängigkeit der Amplituden a_1 und a_2 ist als Polarisation der Welle aufzufassen; in diesem Falle zieht das Verschwinden einer der Amplituden das Verschwinden der sämtlichen vier Amplituden nach sich. Die Wahrscheinlichkeitsdichte und der Fluß der ebenen Wellen, berechnet nach den Formeln

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \psi_1\overline{\psi}_1 + \psi_2\overline{\psi}_2 + \psi_3\overline{\psi}_3 + \psi_4\overline{\psi}_4, \\ \frac{l_x}{c} &= (\psi_1\overline{\psi}_3 + \psi_2\overline{\psi}_1) - (\psi_3\overline{\psi}_4 + \psi_4\overline{\psi}_3), \\ \frac{l_y}{c} &= i(\psi_1\overline{\psi}_3 - \psi_2\overline{\psi}_1) - i(\psi_3\overline{\psi}_4 - \psi_4\overline{\psi}_3), \\ \frac{l_z}{c} &= (\psi_1\overline{\psi}_1 - \psi_3\overline{\psi}_2) - (\psi_3\overline{\psi}_3 - \psi_4\overline{\psi}_4) \end{aligned}\right\} \tag{1''}$$

* Ann. d. Phys. (5) 2, 482, 1929.

ergeben sich allgemein in folgender Form:

$$\left.\begin{aligned} l_0 &= \sqrt{1+n_0^2}\cdot 2\lambda_0^2\cdot\frac{1}{\lambda^2}\{\sqrt{1+n_0^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) \\ &\qquad -(a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi}+a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\} \\ \frac{l_x}{c} &= 2\lambda_0^2\cdot\frac{1}{\lambda^2}\{\sqrt{1+n_0^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) \\ &\qquad -(a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi}+a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\}\cos\varphi, \\ \frac{l_y}{c} &= 2\lambda_0^2\cdot\frac{1}{\lambda^2}\{\sqrt{1+n_0^2}(|a_1|^2+|a_2|^2) \\ &\qquad -(a_1\bar{a}_2 e^{i\varphi}+a_2\bar{a}_1 e^{-i\varphi})\}\sin\varphi, \\ l_z &= 0. \end{aligned}\right\} \quad (4)$$

Dabei gilt für die „Flußgeschwindigkeit" $v = \frac{l}{l_0} = \frac{\sqrt{l_x^2+l_y^2}}{l_0}$ die Formel

$$v = \frac{c}{\sqrt{1+n_0^2}}, \quad (5)$$

was mit der Formel von de Broglie für die Geschwindigkeit der Korpuskeln

$$\lambda = \frac{h}{\dfrac{mv}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}}} \quad (5')$$

identisch ist, und außerdem das Gesetz von Einstein:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}\sqrt{1+n_0^2} = \frac{1}{h}\cdot\frac{mc^2}{\sqrt{1-\dfrac{v^2}{c^2}}} = \frac{E}{h}. \quad (5'')$$

2. Grenzbedingungen (siehe Figur). $x = 0$ sei die Trennungsebene der beiden Medien; das Medium (2) sei durch das konstante elektrische Potential U charakterisiert, im Medium (1) ist $U = 0$; an der Trennungsebene findet also ein Potentialsprung statt*. Als die einfallende Welle nehmen wir die durch (2), (3), (4) gegebene ebene Welle. Die reflektierte Welle hat dieselbe Gestalt: wir müssen nur in der Phase $+x\cos\varphi' - y\sin\varphi'$ schreiben und überall $e^{i\varphi} \to -e^{-i\varphi'}$, $e^{-i\varphi} \to -e^{i\varphi}$ ersetzen (der Reflexionswinkel φ' wird sich übrigens nach dem Reflexionsgesetz als gleich φ herausstellen); die reflektierten Amplituden seien a_k'.

* Die Figur bezieht sich auf den Fall $U > 0$. In der Tat ist aber das Metall ein im optischen Sinne für Materiewellen dichteres Medium und in unseren Zwischenformeln ist $U < 0$. Die Schlußformeln sind davon unabhängig.

Ausführlicher müssen wir uns mit der gebrochenen Welle beschäftigen. Nach einer bekannten Vorschrift kommen in den Gleichungen (I) für das Medium (2) die Zusätze

$$+\frac{U}{ch}\psi_3, \quad +\frac{U}{ch}\psi_4, \quad +\frac{U}{ch}\psi_1, \quad +\frac{U}{ch}\psi_2$$

hinzu, und aus der Gleichung (I') wird

$$\Delta\psi_k - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi_k}{\partial t^2} = \frac{1}{\lambda_0^2}\psi_k - \frac{U^2}{c^2h^2}\psi_k - 2\frac{U}{ch}\frac{1}{ic}\frac{\partial\psi_k}{\partial t}.$$

Man muß jetzt statt (2) den Ansatz

$$\psi_k = b_k e^{i\left(\frac{c}{\lambda}\sqrt{1+n_0^2}\,t - \frac{x\cos\psi + y\sin\psi}{\lambda'}\right)} \tag{6}$$

machen, und man erhält dann, indem man die durch den Ansatz sich ergebende Beziehung zunächst quadratisch ergänzt und danach radiziert,

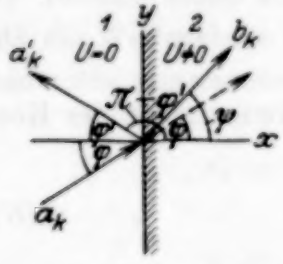


Fig. 1.

$$\frac{1}{\lambda'}\sqrt{1+n_0'^2} - \frac{1}{\lambda}\sqrt{1+n_0^2} = \frac{U}{ch} = \Delta; \tag{7}$$

hier bedeutet wieder $n_0' = \frac{\lambda'}{\lambda_0}$ den Comptonindex der gebrochenen Welle, und Δ ist als eine abkürzende Bezeichnung eingeführt. Auf Grund dieser Gleichung (7) ergeben nun die Diracschen Gleichungen für die Amplituden der gebrochenen Welle die Beziehungen, welche vollkommen den Gleichungen (3) entsprechen:

$$\left.\begin{aligned} b_3 &= \lambda_0\cdot\frac{1}{\lambda'}\left\{-b_1\sqrt{1+n_0'^2} + b_2 e^{-i\psi}\right\}, \\ b_4 &= \lambda_0\cdot\frac{1}{\lambda'}\left\{b_1 e^{i\psi} - b_2\sqrt{1+n_0'^2}\right\}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Die von Frenkel benutzte Grenzbedingung lautet für $x = 0$ identisch in y:

$$\psi_k^{(e)} + \psi_k^{(r)} = \psi_k^{(g)}.$$

Daraus ergeben sich sofort

$$\left.\begin{aligned} &\text{das Reflexionsgesetz} \quad \varphi' = \varphi, \\ &\text{das Brechungsgesetz} \quad \frac{\sin\varphi}{\lambda} = \frac{\sin\psi}{\lambda'}, \\ &\text{und} \\ &\text{der Brechungsindex} \quad n = \frac{\sin\varphi}{\sin\psi} = \frac{\lambda}{\lambda'}. \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Außerdem liefert uns diese Beziehung für die Amplituden

$$\left.\begin{aligned} a_1 + a_1' &= b_1, \quad a_2 + a_2' = b_2, \\ a_3 + a_3' &= b_3, \quad a_4 + a_4' = b_4. \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Wenn man in die zweite Zeile die Werte (3), die entsprechenden für die reflektierte Welle und die Relationen (8) einträgt, dann b_1 und b_3 durch die erste Zeile eliminiert und beachtet, daß auf Grund des Brechungsgesetzes (9)

$$\frac{e^{\pm i\varphi}}{\lambda} + \frac{e^{\mp i\psi}}{\lambda'} = \frac{\cos\varphi}{\lambda} + \frac{\cos\psi}{\lambda'}, \quad \frac{e^{\pm i\psi}}{\lambda'} - \frac{e^{\pm i\varphi}}{\lambda} = \frac{\cos\psi}{\lambda'} - \frac{\cos\varphi}{\lambda}$$

ist, so erhält man für die reflektierten Amplituden nach (7) die Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} A a_1' - \left(\frac{\cos\varphi}{\lambda} + \frac{\cos\psi}{\lambda'}\right) a_2' &= -A a_1 + \left(\frac{\cos\psi}{\lambda'} - \frac{\cos\varphi}{\lambda}\right) a_2, \\ -\left(\frac{\cos\varphi}{\lambda} + \frac{\cos\psi}{\lambda'}\right) a_1' + A a_2' &= \left(\frac{\cos\psi}{\lambda'} - \frac{\cos\varphi}{\lambda}\right) a_1 - A a_2. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Die Determinante ist

$$D = A^2 - \left(\frac{\cos\varphi}{\lambda} + \frac{\cos\psi}{\lambda'}\right)^2, \tag{12}$$

und da wieder nach dem Brechungsgesetz

$$\frac{\cos^2\psi}{\lambda'^2} - \frac{\cos^2\varphi}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}$$

ist, liefert die Auflösung sofort

$$\left.\begin{aligned} D a_1' &= \left(-A^2 + \frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right) a_1 - \frac{2A}{\lambda}\cos\varphi \cdot a_2, \\ D a_2' &= -\frac{2A}{\lambda}\cos\varphi \cdot a_1 + \left(-A^2 + \frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2}\right) a_2. \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

Diese Ausdrücke lassen sich noch bedeutend vereinfachen. Wenn wir neben (7) noch die Bezeichnung

$$\frac{1}{\lambda'}\sqrt{1 + n_0'^2} + \frac{1}{\lambda}\sqrt{1 + n_0^2} = \bar{A} \tag{7'}$$

einführen und beachten, daß

$$A\bar{A} = \frac{1}{\lambda'^2} - \frac{1}{\lambda^2},$$

$$\bar{A} - A = \frac{2}{\lambda}\sqrt{1 + n_0^2}$$

ist, so ersehen wir, daß man in (13) $\frac{2A}{\lambda}$ ausklammern kann, und man erhält einfach

$$\left.\begin{aligned} a_1' &= \frac{2A}{\lambda D}\left\{a_1\sqrt{1+n_0^2} - a_2\cos\varphi\right\}, \\ a_2' &= \frac{2A}{\lambda D}\left\{a_2\sqrt{1+n_0^2} - a_1\cos\varphi\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wobei n_0, A und D durch (1), (7) und (12) bestimmt sind.

3. Analoga der Fresnelschen Amplitudenformeln und Polarisation. Um die Amplitudengesetze explizite hinzuschreiben, beachten wir, daß wegen $n_0' = \frac{n_0}{n}$ nach (9) und (7)

$$\lambda A = \sqrt{n^2+n_0^2} - \sqrt{n_0^2+1} = \frac{n^2-1}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}} \tag{15}$$

ist. Erweitert man also (14) mit λ, so lassen sich die Amplitudenformeln endgültig explizite so schreiben [man benutzt dabei (12) und das Brechungsgesetz in der Form $n\cos\psi = \sqrt{n^2-\sin^2\varphi}$]:

$$\left.\begin{aligned} a_1' &= \frac{\dfrac{2}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}}\cdot(n^2-1)\cdot\left(a_1\sqrt{1+n_0^2} - a_2\cos\varphi\right)}{\left(\dfrac{n^2-1}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}}\right)^2 - \left(\cos\varphi+\sqrt{n^2-\sin^2\varphi}\right)^2}, \\ a_2' &= \frac{\dfrac{2}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}}\cdot(n^2-1)\cdot\left(a_2\sqrt{1+n_0^2} - a_1\cos\varphi\right)}{\left(\dfrac{n^2-1}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}}\right)^2 - \left(\cos\varphi+\sqrt{n^2-\sin^2\varphi}\right)^2}. \end{aligned}\right\} \tag{II}$$

Dabei ist φ Einfallswinkel, n Brechungsindex, n_0 „Comptonindex“ $\left(n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0}\text{ mit }\lambda_0 = \frac{h}{mc} = \text{Comptonwellenlänge}\right)$.

Die Determinante der einfallenden Amplituden a_1, a_2 ist

$$1 + n_0^2 - \cos^2\varphi \neq 0$$

für alle Einfallswinkel φ. Die reflektierten Amplituden a_1', a_2' sind also linear unabhängig, wenn a_1 und a_2 es sind. Insbesondere können a_1' und a_2' nicht gleichzeitig verschwinden, wenn a_1 und a_2 ungleich Null sind. Das Ausbleiben der Reflexion, wie es beim Lichte infolge der Polarisation durch Reflexion geschieht, ist also bei den Materiewellen unmöglich. (Man beachte dazu, daß auch für kein φ der Nenner ∞ werden kann.)

4. Das Reflexionsvermögen. Wir bilden nun das Verhältnis zwischen dem reflektierten und dem einfallenden Materiefluß. Der reflektierte Fluß ist gegeben durch die Formeln (4), in welchen man aber statt a_k jetzt a'_k schreiben und φ durch $\pi - \varphi$, also $e^{\pm i\varphi}$ durch $-e^{\mp i\varphi}$ ersetzen muß. Für die a'_k muß man nun die Werte (14) einsetzen. Wenn man schließlich $\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2}$ setzt, so erkennt man nach kurzer Rechnung, daß

$$\frac{l_r}{l_e} = \frac{4A^2}{\lambda^2 D^2}(\sin^2\varphi + n_0^2) \tag{16}$$

ist, wo n_0, A, D die frühere Bedeutung haben. Um auch diese Formel explizite hinzuschreiben, erweitern wir mit λ^2 und beachten wieder (15) und (12); dann ergibt sich

$$\frac{l_r}{l_e} = \left\{ \frac{\dfrac{2}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}} \cdot (n^2 - 1)}{\left(\dfrac{n^2 - 1}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}}\right)^2 - (\cos\varphi + \sqrt{n^2 - \sin^2\varphi})^2} \right\}^2 (\sin^2\varphi + n_0^2) \tag{III}$$

(n = Brechungsindex, φ = Einfallswinkel, $n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ = Comptonindex, $\lambda_0 = \frac{h}{mc}$ = Comptonwellenlänge). Diese Formel wollen wir noch auf senkrechte Inzidenz spezialisieren, um das eigentliche Reflexionsvermögen zu erhalten:

$$\frac{l_r}{l_e} = \left\{ \frac{\dfrac{n-1}{n+1} \cdot \dfrac{2n_0}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}}}{1 - \left(\dfrac{n-1}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}}\right)^2} \right\}^2. \tag{III'}$$

5. Grenzübergang $n_0 \to \infty$. Wir betrachten nun den Fall, daß die Wellenlänge der einfallenden Welle viel größer als die Comptonwellenlänge ist:

$$n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0} \gg 1, \quad \lambda \gg \lambda_0.$$

Wegen (5') bedeutet das

$$\frac{\dfrac{h}{mv}}{\sqrt{1 - \dfrac{v^2}{c^2}}} \gg \frac{h}{mc}, \quad \text{d. h.} \quad v \ll \frac{c}{\sqrt{2}} = 0{,}7\,c;$$

es ist dies also die Annahme der langsamen Elektronen ($n_0 \to \infty$).

Wegen

$$\frac{2n_0}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}} \to 1,$$

$$\frac{1}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}} \to 0,$$

nehmen unsere Amplitudenformeln (II) bei senkrechter Inzidenz, sowie die Formel (III') für das Reflexionsvermögen die Gestalt an:

$$\left.\begin{aligned} a_1' &= -\frac{n-1}{n+1}a_1, \quad a_2' = -\frac{n-1}{n+1}a_2, \\ \frac{I_r}{I_e} &= \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2. \end{aligned}\right\} \quad \text{(IV)}$$

Das sind aber gerade die bekannten Fresnelschen Formeln für das optische Reflexionsvermögen der Isolatoren. Übrigens würden auch die gebrochenen Amplituden die optische Form

$$b_1 = \frac{2}{n+1}a_1, \quad b_2 = \frac{2}{n+1}a_2$$

annehmen. Die von Frenkel angenommene Grenzbedingung entspricht dem Falle der „Durchsichtigkeit" für Elektronenwellen im optischen Sinne und liefert bei senkrechter Inzidenz im nicht-relativistischen Falle die gewöhnlichen Reflexionsformeln der Optik.

Zürich, den 25. Dezember 1929.

Über die Reflexion der Elektronenwellen an dünnen Schichten

(vom Standpunkt der erweiterten Wellenmechanik aus).

Von **W. Alexandrow** in Zürich.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 28. Dezember 1929.)

Es wird auf Grund der von J. Frenkel angenommenen Grenzbedingung des konstanten Potentialsprunges, welche den durchsichtigen optischen Medien entspricht (vgl. den vorigen Aufsatz), die Drudesche Theorie der Farben dünner Blättchen auf die Elektronenwellen übertragen. Die Diracsche Form der Wellengleichungen der Materie erweist sich als genau so handlich wie die Maxwellsche Wellentheorie des Lichtes; sie liefert vollständige und strenge Formeln für die reflektierte und die durchgehende Intensität, die den optischen Formeln weitgehend analog sind, und für die Wellenlängen, welche gegenüber der Comptonwellenlänge groß sind, genau in diese übergehen. Es ist interessant, daß die Minima der Intensität auch im allgemeinen Falle, für beliebige Wellenlängen, durch dieselbe Bedingung wie in der Optik bestimmt werden. Diese Resultate dürften für die Klärung des Gefüges der wellenmechanischen Gleichungen von Interesse sein. — Die Frage, ob die experimentellen Möglichkeiten für eine angenäherte Herstellung der obigen Grenzbedingung geschaffen werden können, die eine „Durchsichtigkeit" gegenüber den Elektronenwellen annimmt, bedarf einer besonderen Klärung.

1. Ebene Materiewellen in einer dünnen Schicht. Wir betrachten eine dünne Schicht, die durch ein elektrisches Potential U charakterisiert ist; außerhalb ist $U = 0$. Die Dicke der Schicht sei d (siehe Fig. 1). Wie in der elektromagnetischen Behandlung der Lichtinterferenzen an dünnen Schichten durch Drude, nehmen wir normal in der $+x$-Achsenrichtung einfallende Wellen an; nur sind es nicht die den Maxwellschen Gleichungen genügenden elektromagnetischen Wellen, sondern ebene Materiewellen, welche den Diracschen Wellengleichungen der Materie gehorchen. Unter Benutzung der Ausführungen und Bezeichnungen des vorhergehenden Aufsatzes haben wir also folgende Wellen zu betrachten:

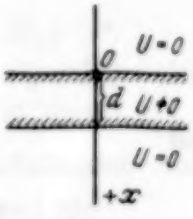


Fig. 1.

Einfallende Welle:

$$\psi_k^{(e)} = E_k \, e^{\frac{i}{\lambda}\{c\sqrt{1+n_0^2}\,.\,t - x\}} \qquad (k = 1, 2, 3, 4), \tag{1}$$

mit den Amplitudenbeziehungen

$$\left.\begin{aligned} E_3 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\{-E_1\sqrt{1+n_0^2} + E_3\}, \\ E_4 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\{E_1 - E_3\sqrt{1+n_0^2}\}, \end{aligned}\right\} \tag{1'}$$

und mit dem zu

$$\sqrt{1 + n_0^2}\,(|E_1|^2 + |E_2|^2) - (E_1\,\overline{E}_2 + E_2\,\overline{E}_1) \tag{1''}$$

proportionalen Fluß.

Reflektierte Welle (Resultat der Interferenz aller austretenden Wellen):

$$\psi_k^{(r)} = R_k\, e^{\frac{i}{\lambda}\{c\sqrt{1+n_0^2}\,.\,t + x\}}, \tag{2}$$

mit den Amplitudenbeziehungen

$$\left.\begin{aligned} R_3 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\{-R_1\sqrt{1+n_0^2} - R_2\}, \\ R_4 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\{-R_1 - R_2\sqrt{1+n_0^2}\}, \end{aligned}\right\} \tag{2'}$$

und mit dem zu

$$\sqrt{1 + n_0^2}\,(|R_1|^2 + |R_2|^2) + (R_1\,\overline{R}_2 + R_2\,\overline{R}_1) \tag{2''}$$

proportionalen Fluß.

Gebrochene Wellen (in beiden Richtungen):

$$\psi_k^{(g')} = G_k'\, e^{i\left\{\frac{c}{\lambda'}\sqrt{1+n_0^2}\,.\,t - \frac{x}{\lambda'}\right\}}, \tag{3}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} G_3' &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda'}\{-G_1'\sqrt{1+n_0'^2} + G_2'\}, \\ G_4' &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda'}\{G_1' - G_2'\sqrt{1+n_0'^2}\}, \end{aligned}\right\} \tag{3'}$$

und

$$\psi_k^{(g'')} = G_k''\, e^{i\left\{\frac{c}{\lambda}\sqrt{1+n_0^2}\,.\,t + \frac{x}{\lambda'}\right\}}, \tag{4}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} G_3'' &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda'}\{-G_1''\sqrt{1+n_0'^2} - G_2''\}, \\ G_4'' &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda'}\{-G_1'' - G_2''\sqrt{1+n_0'^2}\}; \end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

es gilt dabei

$$\frac{1}{\lambda'}\sqrt{1+n_0'^2} - \frac{1}{\lambda}\sqrt{1+n_0^2} = \frac{U}{c\,h} = A \tag{5}$$

$\left(n_0' = \frac{n_0}{n},\quad n = \text{Brechungsindex} = \frac{\lambda}{\lambda'},\quad n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0} = \text{Comptonindex},\right.$

$\left.\lambda_0 = \frac{h}{m\,c},\ A \text{ ist eine Abkürzung}\right)$.

Durchgegangene Welle:

$$\psi_k^{(d)} = D_k\, e^{\frac{i}{\lambda}\{c\sqrt{1+n_0^2}\,t - x\}}, \tag{6}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} D_3 &= \lambda_0 \cdot \frac{1}{\lambda}\,\{-D_1\sqrt{1+n_0^2} + D_2\}, \\ D_4 &= \lambda_c \cdot \frac{1}{\lambda}\,\{D_1 - D_2\sqrt{1+n_0^2}\}. \end{aligned}\right\} \tag{6'}$$

2. **Grenzbedingungen.** Die Grenzbedingungen lauten:

$$\text{für } x = 0 \qquad \psi_k^{(e)} + \psi_k^{(r)} = \psi_k^{(g')} + \psi_k^{(g'')},$$
$$\text{für } x = d \qquad \psi_k^{(g')} + \psi_k^{(g'')} = \psi_k^{(d)}.$$

Wir führen die Bezeichnungen ein:

$$\frac{d}{\lambda'} = p, \quad \frac{d}{\lambda} = q, \quad n = \frac{\lambda}{\lambda'} = \text{Brechungsindex}, \tag{7}$$

und laut (5)

$$\lambda A = \sqrt{n^2+n_0^2} - \sqrt{n_0^2+1} = \frac{n^2-1}{\sqrt{n^2+n_0^2}+\sqrt{n_0^2+1}}. \tag{8}$$

Dann lassen sich die Grenzbedingungen folgendermaßen schreiben.

Für $x = 0$:

$$\left.\begin{aligned} E_1 + R_1 = G_1' + G_1'', \quad E_2 + R_2 = G_2' + G_2'', \\ \lambda A (E_1 + R_1) + (E_2 - R_2) = n(G_2' - G_2''), \\ (E_1 - R_1) + \lambda A (E_2 + R_2) = n(G_1' - G_1''). \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

Für $x = d$:

$$\left.\begin{aligned} G_1' e^{-ip} + G_1'' e^{+ip} = D_1 e^{-iq}, \quad G_2' e^{-ip} + G_2'' e^{+ip} = D_2 e^{-iq}, \\ \lambda A (G_1' e^{-ip} + G_1'' e^{+ip}) + (G_2' e^{-ip} + G_2'' e^{+ip}) = n(G_2' e^{-ip} - G_2'' e^{+ip}), \\ (G_1' e^{-ip} + G_1'' e^{+ip}) + \lambda A (G_2' e^{-ip} + G_2'' e^{+ip}) = n(G_1' e^{-ip} - G_1'' e^{+ip}). \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Um daraus die reflektierten Amplituden durch die einfallenden auszudrücken, gehen wir so vor. Wir führen die Abkürzungen ein:

$$G_1' + G_1'' = M, \qquad G_2' + G_2'' = N; \tag{11}$$

$$\left.\begin{aligned} \lambda A\, G_1' + G_2'(1-n) &= A, \\ G_1'(1-n) + \lambda A\, G_2' &= B, \end{aligned}\right\} \tag{11'}$$

$$\left.\begin{aligned} -\lambda A\, G_1'' - (1+n)\, G_2'' &= C, \\ -(1+n)\, G_1'' - \lambda A\, G_2'' &= D. \end{aligned}\right\} \tag{11''}$$

Dann erhalten die Grenzbedingungen folgende Gestalt:

$x = 0$:

$$\left.\begin{aligned} E_1 + R_1 &= M, \\ E_1 - R_1 &= M - B + D, \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

$$\left.\begin{aligned} E_2 + R_2 &= N, \\ E_2 - R_2 &= N - A + C; \end{aligned}\right\} \tag{12'}$$

$x = d$:

$$e^{-ip} \cdot A = e^{ip} \cdot C, \quad e^{-ip} \cdot B = e^{ip} \cdot D. \tag{13}$$

Durch Vereinigung von (12) und (13) entstehen die Gleichungen:

$$\left.\begin{aligned} E_1 + R_1 &= M, \\ E_1 - R_1 &= M - B(1 - e^{-2ip}), \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

$$\left.\begin{aligned} E_2 + R_2 &= N, \\ E_2 - R_2 &= N - A(1 - e^{-2ip}). \end{aligned}\right\} \tag{14'}$$

Durch Addition bzw. Subtraktion der Gleichungen (14) oder (14') erhält man

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= M - B\left(\frac{1 - e^{-2ip}}{2}\right), \\ E_2 &= N - A\left(\frac{1 - e^{-2ip}}{2}\right), \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$R_1 = B\left(\frac{1 - e^{-2ip}}{2}\right), \quad R_2 = A\left(\frac{1 - e^{-2ip}}{2}\right). \tag{15'}$$

Der weitere Plan der Rechnung ist nun klar. Man wird mit Hilfe (11'), (11'') und (13) die G, und somit nach (11) M und N, durch A und B ausdrücken. Dann kann man aus (15) A und B durch E_1 und E_2 darstellen und in (15') einsetzen, wodurch R_1 und R_2 in E_1 und E_2 ausgedrückt sind.

Für M und N erhält man so zunächst

$$\left.\begin{aligned} M &= A \cdot \lambda A\left(\frac{1}{D'} - \frac{e^{-2ip}}{D''}\right) + B \cdot \left(\frac{n-1}{D'} + \frac{n+1}{D''} e^{-2ip}\right), \\ N &= A \cdot \left(\frac{n-1}{D'} + \frac{n+1}{D''} e^{-2ip}\right) + B \cdot \lambda A\left(\frac{1}{D'} - \frac{e^{-2ip}}{D''}\right), \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

mit

$$D' = \lambda^2 A^2 - (n-1)^2, \quad D'' = \lambda^2 A^2 - (n+1)^2; \tag{17}$$

und die Gleichungen zur Bestimmung von A und B lauten:

$$\left.\begin{aligned} A \cdot \lambda A\left(\frac{1}{D'} - \frac{e^{-2ip}}{D''}\right) + B \cdot \left\{\left(\frac{n-1}{D'} - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{n+1}{D''} - \frac{1}{2}\right) e^{-2ip}\right\} &= E_1, \\ A \cdot \left\{\left(\frac{n-1}{D'} - \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{n+1}{D''} + \frac{1}{2}\right) e^{-2ip}\right\} + B \cdot \lambda A\left(\frac{1}{D'} - \frac{e^{-2ip}}{D''}\right) &= E_2. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Diese Gleichungen lassen sich weitgehend vereinfachen. Es ist nämlich

$$\frac{n-1}{D'} - \frac{1}{2} = -\frac{\lambda^2 A^2 - n^2 + 1}{2} \cdot \frac{1}{D'}, \quad \frac{n+1}{D''} + \frac{1}{2} = \frac{\lambda^2 A^2 - n^2 + 1}{2} \cdot \frac{1}{D''},$$

und wegen

$$\lambda^2 A^2 - n^2 + 1 = -2\lambda A \sqrt{n_0^2 + 1} \tag{17'}$$

gilt also

$$\frac{n-1}{D'} - \frac{1}{2} = \lambda A \sqrt{n_0^2 + 1} \cdot \frac{1}{D'}, \quad \frac{n+1}{D''} + \frac{1}{2} = -\lambda A \sqrt{n_0^2 + 1} \cdot \frac{1}{D''}. \tag{19}$$

Danach kann man (18) durch $\lambda A\left(\frac{1}{D'}-\frac{e^{-2ip}}{D''}\right)$ dividieren und man erhält

$$\left.\begin{aligned} A+\sqrt{n_0^2+1}\,.\,B &= \frac{E_1}{\lambda A\left(\frac{1}{D'}-\frac{e^{-2ip}}{D''}\right)},\\ \sqrt{n_0^2+1}\,.\,A+B &= \frac{E_2}{\lambda A\left(\frac{1}{D'}-\frac{e^{-2ip}}{D''}\right)}. \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

Hier ist die Auflösung unmittelbar und (15') liefern R_1 und R_2.

3. Amplitudenformeln. Für die reflektierten Amplituden als Funktion der einfallenden ergeben sich also folgende Formeln:

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= \frac{1-e^{-2ip}}{2n_0^2\lambda A\left(\frac{1}{D'}-\frac{e^{-2ip}}{D''}\right)}\cdot\left\{\sqrt{n_0^2+1}\,E_1-E_2\right\},\\ R_2 &= \frac{1-e^{-2ip}}{2n_0^2\lambda A\left(\frac{1}{D'}-\frac{e^{-2ip}}{D''}\right)}\cdot\left\{-E_1+\sqrt{n_0^2+1}\,E_2\right\}, \end{aligned}\right\} \tag{I}$$

wo p, λA, D', D'' und n_0 durch (7), (8), 17) und (5) bestimmt sind.

4. Intensitätsformeln. Nach den Formeln (2'') und (I) können wir nun die Intensität, d. h. den Fluß der reflektierten Welle, berechnen. Man erhält zunächst für das Verhältnis zwischen dem reflektierten und dem einfallenden Fluß

$$\frac{l_r}{l_e}=\frac{\sin^2 p}{n_0^2\lambda^2A^2\left\{\left(\frac{1}{D'}-\frac{1}{D''}\right)^2+\frac{4}{D'D''}\sin^2 p\right\}},$$

und wegen $D'-D''=4n$ [nach (17)]

$$\frac{l_r}{l_e}=\frac{1}{4\lambda^2A^2n_0^2}\cdot\frac{(D'D'')^2\sin^2 p}{\{4n^2+D'D''\sin^2 p\}}.$$

Nun ist aber nach (17) und (17')

$$D'D''=4\lambda^2A^2n_0^2.$$

Somit erhalten wir unter Beachtung von (8), (7) für das Verhältnis des reflektierten Materieflusses zum einfallenden:

$$\frac{l_r}{l_e}=\frac{\left(\frac{2n_0}{\sqrt{n^2+n_0^2+\sqrt{n_0^2+1}}}\right)^2(1-n^2)^2\sin^2\left(2\pi\frac{d}{\lambda'}\right)}{4n^2+\left(\frac{2n_0}{\sqrt{n^2+n_0^2+\sqrt{n_0^2+1}}}\right)^2(1-n^2)^2\sin^2\left(2\pi\frac{d}{\lambda'}\right)} \tag{II}$$

(hier ist $n_0 = \frac{\lambda}{\lambda_0}$ = Comptonindex, $\lambda_0 = \frac{h}{mc}$ = Comptonwellenlänge, $n = \frac{\lambda}{\lambda'}$ = Brechungsindex, d = Schichtdicke, $\lambda' = \frac{\lambda}{n}$).

5. Grenzübergang $n_0 \to \infty$. Ist die Wellenlänge λ viel größer als die Comptonwellenlänge $\lambda_0 = \frac{h}{mc}$, was für Geschwindigkeiten $v \ll \frac{c}{\sqrt{2}}$ zutrifft, so kann man den Grenzübergang $n_0 \to \infty$ ausführen. Da dann

$$\frac{2 n_0}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}} \to 1$$

konvergiert, geht unsere Formel (II) genau in die optische Formel für die reflektierte Intensität über:

$$\frac{J_r}{J_e} = \frac{(1 - n^2)^2 \sin^2\left(2\pi \frac{d}{\lambda'}\right)}{4 n^2 + (1 - n^2)^2 \sin^2\left(2\pi \frac{d}{\lambda'}\right)}. \qquad \text{(III)}$$

6. Diskussion. Für beliebige Wellenlängen unterscheidet sich die Formel (II) von der optischen nur durch den Faktor

$$\left(\frac{2 n_0}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}}\right)^2$$

bei der Sinusfunktion. Auch für die durchgegangene Intensität erhält man eine ähnliche Formel:

$$\frac{J_d}{J_e} = \frac{4 n^2}{4 n^2 + \left(\frac{2 n_0}{\sqrt{n^2 + n_0^2} + \sqrt{n_0^2 + 1}}\right)^2 (1 - n^2)^2 \sin^2\left(2\pi \frac{d}{\lambda'}\right)}, \qquad \text{(II')}$$

die für $n_0 \to \infty$ in die entsprechende optische Formel übergeht.

Daraus folgt, daß die Minima der reflektierten Intensität auch für die Materiewellen durch genau dieselbe Bedingung wie in der Optik bestimmt werden, und zwar streng für beliebige Wellenlängen der Materiewelle. Diese Bedingung besagt: es findet keine Reflexion statt (der reflektierte Fluß ist gleich 0), wenn

$$d = k \frac{\lambda}{2 n} \quad (k = 0, 1, 2, \ldots).$$

Geht man mit Hilfe der Formel von de Broglie von der Wellenlänge zur Geschwindigkeit über, so besagt diese Bedingung, daß für die Geschwindigkeiten

$$v = c \cdot \frac{k \lambda_0}{\sqrt{4 n^2 d^2 + k^2 \lambda_0^2}} \quad (k = 0, 1, 2, \ldots)$$

keine Reflexion stattfindet (dabei ist $\lambda_0 = \frac{h}{m c}$, $n = \frac{\lambda}{\lambda'}$ = Brechungsindex).

Es ist aber zu beachten, daß die entwickelte Theorie streng nur für Medien gilt, die gegenüber den Elektronenwellen dieselbe „Durchsichtigkeit" zeigen, wie die Isolatoren für die elektromagnetischen Wellen; sie gilt also desto genauer, je geringer die Absorption ist. Wie die Überschlagsrechnung zeigt, wären die hier beschriebenen Interferenzen, unter Voraussetzung der „Durchsichtigkeit", für die Schichtdicken von 300 Å und mit dem Brechungsindex von der Größenordnung 1 nur für äußerst langsame Elektronen zu konstatieren. Sie bleiben jedoch als idealer Grenzfall von Interesse.

Zürich, den 26. Dezember 1929.

Eine einfache Beobachtungsmethode des Ramaneffektes in Flüssigkeiten.

Von **J. Zahradníček** und **B. Vlach** in Brünn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 2. Januar 1930).

Es wird eine einfache lichtstarke Anordnung zur Untersuchung der Ramanspektren in Flüssigkeiten beschrieben. Bei dieser Anordnung ist das auf den Spektrographenspalt abgelenkte Streulicht von dem Primärlicht durch eine Scheidewand abgeschirmt. Die neue Anordnung wurde für Benzol und Wasser angewandt, Die Ramanlinien bzw. Ramanbanden erscheinen auf beiden Seiten der Spektrallinie 4358 Å nach 2- bzw. 15stündiger Belichtung.

Die bekannte Beobachtungsmethode des Ramaneffektes (Raman, Pringsheim, Wood) wurde von R. Bär* in der Form abgeändert, daß vor eine Hälfte des Stirnfensters einer ungefähr 1 m langen horizontalen mit Flüssigkeit gefüllten Röhre ein unter 45° geneigter Spiegel gestellt wurde, durch den das Streulicht auf den Spektrographenspalt abgelenkt wurde. Die zweite Anordnung, welche R. Bär anführt**, scheint nicht

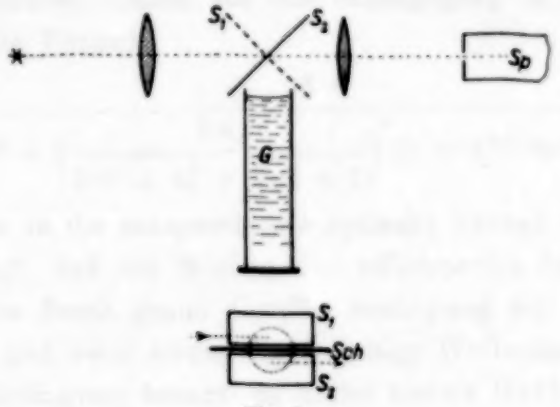


Fig. 1.

viel leistungsfähiger zu sein als die erste; denn der Spiegel (Zahnarztspiegel) sammelt zu wenig von dem Streulicht, vom Primärlicht wird aber ziemlich viel am Stirnfenster reflektiert und vom Spiegel auf den Spektrographenspalt gesammelt. Wir schlagen vor, folgende einfache und licht-

---

* Helv. Phys. Acta **2**, 154, 1929.
** Phys. ZS. **36**, 856, 1929.

starke Anordnung zur Beobachtung des Ramaneffektes in Flüssigkeiten zu benutzen; diese Anordnung hat sich bei unseren Versuchen gut bewährt.

Das Flüssigkeitsgefäß G (Fig. 1) wird vertikal gestellt und bleibt offen, so daß das Primärlicht ohne Reflexionen und Verluste am Stirnfenster in die Flüssigkeit eintritt. Mittels eines unter einem Winkel von 45° geneigten Spiegels S_1 wird das mit einem Kondensor konzentrierte Licht einer Quecksilberlampe in die Flüssigkeit geworfen — auf eine Hälfte der Flüssigkeitsoberfläche — und mittels eines anderen senkrecht zum vorigen daneben gestellten Spiegels S_2 wird das Streulicht von der anderen Hälfte der Flüssigkeitsoberfläche auf den Spektrographenspalt abgelenkt; eine

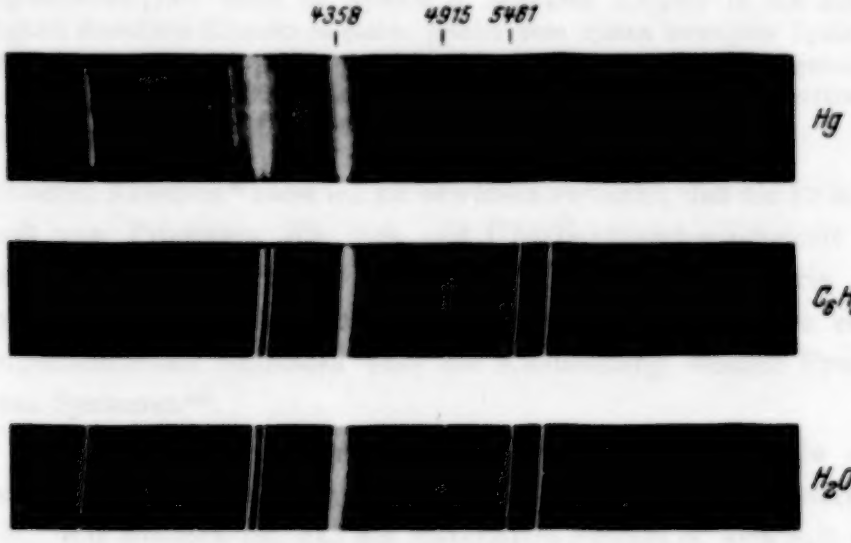


Fig. 2.

Bikonvex- und eine Zylinderlinse sammeln das Streulicht auf den Spektrographenspalt. Zwischen die beiden Planspiegel ist eine Scheidewand aus dünnem Messingblech eingeschoben, welche einige Millimeter in die Flüssigkeit eintaucht, so daß das Primärlicht nach der Reflexion am Spiegel S_1 auf die zugehörige Hälfte der Flüssigkeitsoberfläche einfällt und der andere Spiegel S_2 und die zugehörige Hälfte der Flüssigkeitsoberfläche völlig vor dem Primärlicht abgeschirmt sind.

Die ganze Röhre – ein 45 cm hoher und 7,5 cm weiter Glaszylinder – wurde außen mit Stanniol beklebt; auf den Zylinderboden wurde eine Kreisplatte aus zerknülltem Stanniol gelegt. Mit einem Glasprismenspektrographen (R. Fuess) von der Lichtstärke $F:5$ und von der Dispersion $C - F$ etwa 3° bei einer Spaltweite von 0,04 mm wurde ein Ramanspektrum von Benzol in 2 Stunden, von Wasser in 15 Stunden gebildet. Die

Intensität der verwendeten kleinen Quecksilberlampe (Heraeus) betrug etwa 1000 Kerzen.

In der Fig. 2 sind zwei auf vorige Weise angestellte Aufnahmen des Ramaneffektes wiedergegeben (Platten $6^1/_2 \times 9$ cm² orthochromatisch und isolar). Der obere Teil stellt das Quecksilberspektrum dar — absichtlich überbelichtet —, der untere Teil zeigt das Spektrum des Quecksilbers nach der Streuung im Benzol bzw. im Wasser. Die Spektrallinie 4358 Å ist auf beiden Seiten von Ramanlinien bzw. Ramanbanden umgeben.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

Die Phasengeschwindigkeit in der Kinematik der Relativitätstheorie.

Von **L. Strum** in Kiew.

(Eingegangen am 5. Januar 1930.)

In Anlehnung an die früheren Untersuchungen des Verfassers über die Überlichtgeschwindigkeit* wird gezeigt, daß der Begriff der Phasengeschwindigkeit der Wellenmachanik sich in das System der relativistischen Kinematik einfügen läßt. Auf Grund der Gleichung (3) für die Addition der Geschwindigkeiten läßt sich die Phasengeschwindigkeit eines im System S bewegten Körpers in die Phasengeschwindigkeit desselben Körpers in einem relativ zum ersten bewegten System S' transformieren [Gleichungen (5), (6), (7)]. Obwohl die Phasenwelle strenggenommen einen Teil der Schwingungsenergie mit sich trägt, ist sie jedoch zur Übertragung eines Signals mit Überlichtgeschwindigkeit nicht geeignet.

In früheren Arbeiten* habe ich zu beweisen versucht, daß die Existenzmöglichkeit von Prozessen, die sich mit Überlichtgeschwindigkeit verbreiten, weder den Ausführungen der speziellen Relativitätstheorie noch dem allgemeinen Kausalitätsprinzip widerspricht. Jedoch führen sie zu einigen eigentümlichen Schlüssen über die Ausbreitung solcher Prozesse in bewegten Systemen**.

Für die in Frage kommende Erscheinung spielt die Rolle einer kritischen Geschwindigkeit nicht die Lichtgeschwindigkeit c, sondern die Größe c^2/v. Wir nehmen an, daß ein materielles System S' sich mit einer Geschwindigkeit v in bezug auf das System S bewegt. Im System S sei ein Signal in Richtung von v mit der Geschwindigkeit V, die größer als c ist, abgesandt. Ist $V < c^2/v$, so ist die Richtung des Signals in beiden Systemen gleich und kommen dem Prozeß keine besonderen Eigenschaften zu, obwohl die Geschwindigkeit V größer als c ist. Ist aber $V > c^2/v$, so wird das Signal, welches im System S von einem Punkte in einer bestimmten Richtung ausgeht, im System S' als aus der Unendlichkeit kommend, entgegengesetzt gerichtet erscheinen***. Bei $V = c^2/v$ wird

---

* L. Strum, ZS. f. Phys. **20**, 36, 1923 (zitiert als l. c. 1); Phys. ZS. **27**, 541, 1926 (zitiert als l. c. 2).

** Die wichtigsten Aussagen meiner ersten im Jahre 1923 veröffentlichten Arbeit wurden nachher auch von R. Bass gegeben (Phys. ZS. **27**, 74 und 211, 1926; **28**, 22, 1927; ZS. f. Phys. **46**, 305, 1927), was meines Erachtens gewissermaßen auf die Richtigkeit meiner Ausführungen hinweist.

*** Vgl. l. c. 2.

$V' = \infty$, d. h. das Signal erscheint gleichzeitig in allen Punkten des Systems S'.

In der letzten Zeit hat die Größe c^2/v in der Wellenmechanik eine bestimmte physikalische Bedeutung bekommen als Phasengeschwindigkeit, die der Gruppengeschwindigkeit v entspricht. Die Geschwindigkeit c^2/v ist größer als die Lichtgeschwindigkeit, was nach den allgemein anerkannten Anschauungen mit der Relativitätstheorie unvereinbar ist. Die Übereinstimmung mit der Relativitätstheorie wird gewöhnlich dadurch begründet, daß die Phasengeschwindigkeit keine Energie mitbringt, wobei die ganze Energie mit der Gruppengeschwindigkeit übertragen wird. Jedoch ist diese Behauptung nicht ganz exakt. In Wirklichkeit haben wir die Beziehung

$$\frac{E_i}{E} = \frac{v}{u}, \tag{1}$$

wo E_i die über eine Längeneinheit sich verbreitende Energie, E die ganze auf eine Längeneinheit im Mittel zukommende Energie, v die Gruppengeschwindigkeit, u die Phasengeschwindigkeit bedeutet*.

Die Behauptung, daß die Energie einer Schwingung, die einer Wellengruppe im Frequenzintervall von $\nu_0 - \varepsilon$ bis $\nu_0 + \varepsilon$ entspricht und durch das Integral

$$\int_{\nu_0 - \varepsilon}^{\nu_0 + \varepsilon} C_\nu e^{i(2\pi\nu t - \vartheta_\nu)}\, d\nu \tag{2}$$

wiedergegeben wird, sich mit Gruppengeschwindigkeit ausbreitet, ist um so genauer, je kleiner der Integrationsbereich 2ε des Integrals (2) ist**. Ganz exakt wird sie aber nur im Grenzfall $\varepsilon = 0$, d. h. für den Fall einer sinusoidalen Schwingung, wenn überhaupt keine von der Phasengeschwindigkeit verschiedene Gruppengeschwindigkeit existiert. Auf solche Weise breitet sich ein, wenn auch nur kleiner Teil der Energie mit der Phasengeschwindigkeit, also mit Überlichtgeschwindigkeit aus.

Die Übereinstimmung der Phasengeschwindigkeit mit der Kinematik der Relativitätstheorie kann auf Grund folgender Überlegungen erörtert werden. Betrachten wir die Formel für die Addition der Geschwindigkeiten:

$$V' = \frac{V - v}{1 - \frac{Vv}{c^2}}, \tag{3}$$

* J. W. Rayleigh, Proc. Lond. Mathem. Soc. **9**, 21, 1877; Scient. Papers **1**, 322, 1899; Lewi Tonks, Phys. Rev. **33**, 239, 1929.

** M. v. Laue, Ann. d. Phys. **18**, 523, 1905.

wo v die Geschwindigkeit des erwähnten Systems S' in bezug auf das System S, V die Geschwindigkeit eines Vorganges im System S, V' die entsprechende Geschwindigkeit im System S' ist.

Wir nehmen an, daß V die Geschwindigkeit einer Phasenwelle wiedergibt, die der Bewegung eines materiellen Körpers mit der Geschwindigkeit w im System S entspricht, d. h.

$$V = \frac{c^2}{w}. \tag{4}$$

Es fällt nicht schwer zu beweisen, daß V' die Geschwindigkeit der Phasenwelle ist, welche der Bewegung desselben Körpers im System S' entspricht.

Namentlich, einerseits, wenn wir (4) in die Gleichung (3) einsetzen, erhalten wir

$$V' = \frac{c^2 - v\,w}{w - v}. \tag{5}$$

Andererseits entspricht der Geschwindigkeit w im System S eine Geschwindigkeit

$$w' = \frac{w - v}{1 - \frac{v\,w}{c^2}} \tag{6}$$

im System S'. Dieser letzten entspricht eine Phasengeschwindigkeit

$$\frac{c^2}{w'} = \frac{c^2 - v\,w}{w - v}, \tag{7}$$

was gemäß (5) gleich V' ist.

Ist $V < c^2/v$, d. h. gemäß (4) $w > v$, so daß der Körper, der sich im System S mit der Geschwindigkeit w bewegt, das System S' überholt, dann sind V und V' in beiden Systemen gleichgerichtet. Ist $V = c^2/v$, d. h. $w = v$, so ist $V' = \infty$. Im letzten Falle aber ist, wenn die Geschwindigkeiten v und w gleich sind, der Körper in bezug auf das System S' unbewegt, und dann ist die Phasengeschwindigkeit eines unbewegten materiellen Punktes unendlich groß, weil in diesem Falle der Schwingungsprozeß

$$\Phi = \Phi_0 \sin 2\pi \nu_0 t_0$$

nur zeitlich, aber nicht räumlich periodisch ist. Ist $V > c^2/v$, d. h. $w < v$, so sind die Richtungen der V und V' in beiden Systemen entgegengesetzt. Aber es kommt bei $w < v$ der Bewegungsgeschwindigkeit des Körpers in bezug auf das System S' ein negatives Vorzeichen zu, und dann ist die Geschwindigkeit der ihm entsprechenden Phasenwelle im System S' ebenso gerichtet.

Somit fügt sich der Begriff der Phasenwelle, die größer als die Lichtgeschwindigkeit ist, vollständig in die Kinematik der Relativitätstheorie ein, ohne auf irgendwelche Widersprüche zu stoßen.

In diesem Falle kann aber die Frage aufgeworfen werden, ob man die Geschwindigkeit der Phasenwelle eines bewegten Körpers zum Senden eines Signals mit Überlichtgeschwindigkeit verwenden, und folglich unter gewissen Umständen die „Antwort" früher als die „Anfrage" bekommen kann (vgl. l. c. 1 und 2).

Denken wir uns, daß ein Körper anfangs im Koordinatensystem S unbewegt war und nachher sich in der positiven Richtung der X-Achse zu bewegen begann, so heißt das, daß die Schwingung anfangs in allen Punkten in derselben Phase des Raumes war und, sobald der Körper in Bewegung gesetzt wurde, sich die Phasen in den Punkten des Systems S verschoben. Die Schwingung ist jedoch dahin nicht von neuem angekommen, sondern sie war schon früher überall und ist überall mit verschobenen Phasen verblieben. Deshalb kann man sie nicht für die Sendung eines Signals nutzbar machen.

Ist die Phasengeschwindigkeit V größer als c^2/v, so bewegt sich die Phasenwelle im System S' in entgegengesetzter Richtung. Nach dem ersten Eindruck kann dies Resultat paradox erscheinen: eine Schwingung überholt mit einer ungeheuer großen Geschwindigkeit das System S', wobei die Schwingung im System selbst ihm entgegen verläuft. Aber dies Resultat hört auf, paradox zu erscheinen, sobald man die Gruppengeschwindigkeit, die Geschwindigkeit w des Körpers, in Betracht zieht: sie ist nach der negativen X-Achse in bezug auf das System S' gerichtet, und in dieselbe Richtung breitet sich in diesem System die Phasenwelle aus. Im System S verbreitet sich die Phasenwelle in die Richtung der positiven X-Achse, im System S' in die negative Richtung, aber weder in dem einen noch in dem anderen System kann sie zum Senden eines Signals und zum Empfang einer Antwort verwendet werden.

Daraus kann natürlich nicht gefolgert werden, daß nicht auch andere Überlichtgeschwindigkeiten, außer der Phasenwelle, existieren können. Schon H. A. Lorentz hat darauf hingewiesen, daß eine solche hypothetische Beschränkung der uns zugänglichen Welt nicht ohne einen gewissen Vorbehalt angenommen werden kann*.

---

* H. A. Lorentz, Das Relativitätsprinzip. Drei Vorlesungen, gehalten in Haarlem, 1920, S. 23.

Ist überhaupt die Gruppengeschwindigkeit v kleiner als die Phasengeschwindigkeit u, so sind, wie Voigt, v. Laue und Ehrenfest bewiesen haben, auch solche Fälle möglich, wenn v größer als u ist*.

Geschwindigkeiten, die größer sind als c, kommen auch in der relativistischen Hydrodynamik vor (vgl. l. c. 1, S. 42).

Für solche Überlichtgeschwindigkeiten bleiben auch die Überlegungen der vorigen Abhandlungen über die Relativität der Kausalität richtig.

Kiew, Forschungsinstitut für Physik.

---

* W. Voigt, Wied. Ann. **68**, 598, 1899; M. v. Laue, Ann. d. Phys. **18**, 523, 1905; P. Ehrenfest, ebenda **33**, 1571, 1910.

Zur Deutung der Träger der Quecksilberbanden.

Von **S. Mrozowski** in Warschau.

(Eingegangen am 6. Januar 1930.)

Es werden einige Ergänzungen zu der früher vorgeschlagenen Zuordnung der Quecksilberbanden durchgeführt, und es wird versucht zu zeigen, daß den Atomanregungen keine primäre, aber trotzdem eine sehr wichtige Rolle bei der Bandenanregung zukommt.

In einer früheren Arbeit wurde ein wahrscheinliches Niveauschema des Quecksilbermoleküls vom Verfasser angegeben* und dies zur Erklärung der Intensitätsverteilung in den Absorptions- und Fluoreszenzbanden herangezogen**. Bei der Betrachtung der Steubingschen Fluoreszenzbande ($2\,^3P_2 - 1\,^1S_0$) wurde aber ein Fehler übersehen, der die Deutung der Verschiebung des Intensitätsmaximums bei Veränderung der erregenden Wellenlänge hinfällig macht. Erstens müßte die Fluoreszenzbandenreihe, die dem langwelligen Condon-Parabelast entspricht, von der 2345 Å-Bande nach langen Wellen hin liegen, und zweitens eine nicht kurz-, sondern eine langwellige Konvergenzgrenze haben; eine solche Fluoreszenzbandenreihe wird aber nicht in diesem Falle beobachtbar sein, weil die Intensitätsparabel des entsprechenden Molekülüberganges eine starke Öffnung hat.

Es ist von Lord Rayleigh gezeigt worden***, daß den Stößen zweiter Art zwischen angeregten Molekülen, die eine etwas kleinere Energie haben als 4,9 Volt, und normalen Atomen eine hohe Ausbeute zukommt. Obwohl bei wachsender Dichte diese Stoßzahl wächst, kommt die 2540 Å-Fluoreszenzbande zum Vorschein, weil die Atomenergie immer mehr der Reabsorption wegen zurückgehalten wird (wir lassen in dieser Betrachtung die zum $2\,^3P_0$-Zustand hin abgeführten Atome beiseite, ihre Zahl wächst auch mit der Dichte) und so lange nach außen nicht entweichen kann, bis sie zu einem Molekül zurückkehrt und in Form einer anderen Wellenlänge ausgestrahlt wird. Diese Erklärungsweise kann aber nicht im Falle der Steubingschen Fluoreszenzbande herangezogen werden, man muß daher annehmen, daß das Nichtvorkommen eines Intensitäts-

* ZS. f. Phys. **55**, 338, 1929.
** Vgl. auch S. Mrozowski, ebenda **50**, 657, 1928.
*** Proc. Roy. Soc. (A) **125**, 1, 1929.

minimums in der Bande bei 2270 Å auf der sehr kleinen Wahrscheinlichkeit eines Stoßes zweiter Art des angeregten Moleküls mit einem Atom beruht. Diese Beobachtungen zeigen, daß die Auswahlregel, die von Ornstein, Burger und Kapuściński* vom Strahlungsprozeß auf die Stoßprozesse ausgedehnt worden ist, auch hier ihre Gültigkeit beibehält.

Das Vorhandensein der Atome im fluoreszierenden Quecksilberdampf macht das Verständnis des ohnehin schon komplizierten Fluoreszenzmechanismus sehr schwierig. Man kann nicht leugnen, daß die Atome in den Fluoreszenzerscheinungen eine sehr wichtige Rolle spielen, man ist aber zu oft geneigt, die Atomanregung als die primäre Erscheinung hervorzuheben. Dieser Standpunkt wurde in letzter Zeit von mehreren Seiten vertreten. Die Absicht des Verfassers ist, zu zeigen, daß aus dem Tatsachenmaterial keineswegs solche Folgerungen gezogen werden können.

So behauptet z. B. Kroebel in seiner Arbeit über die ultrarote Strahlung des Quecksilberdampfes**, daß die metastabilen Moleküle, die diese Strahlung emittieren und absorbieren, aus normalen und $2\,^3P_1$-angeregten Atomen entstehen. Leider aber sind die von Kroebel beobachteten Fälle keine „angebbaren Anregungszustände“: Daraus, daß die meisten Elektronen unelastischen Stößen von 4,9 Volt unterliegen, folgt gar nicht, daß die Bandenemission durch Anregung des Atoms entstehen müsse. Es ist doch bekannt, daß die Spannungsmessung bei höheren Dampfdichten nicht die kleinsten Energiestufen, vielmehr nur die häufigsten Prozesse zu messen erlaubt***. Da weiter der Einfluß der Zusatzgase auf die $2\,^3P_1$-Atome derselbe ist wie auf die angeregten Moleküle, so können auch diese Versuche nichts neues ergeben. Unseres Erachtens hat die von Kroebel beobachtete ultrarote Strahlung die langlebigen $2\,^3P_0$-Moleküle**** als Träger; über ihre Entstehungsweise kann man aber aus Kroebels Versuchen nichts folgern.

Es ist aber gar nicht gleichgültig, wie Niewodniczański annimmt†, ob die angeregten Moleküle im Falle der Resonanzlinien-

---

* ZS. f. Phys. **51**, 34, 1928.

** Ebenda **56**, 114, 1929.

*** Vgl. auch S. Mrozowski, ebenda **54**, 422, 1929.

**** Wegen ihrer Langlebigkeit ist auch die Intensitätsverteilung in der 3300 Å-Bande von der erregenden Wellenlänge unabhängig (Lord Rayleigh, l. c., antistokessche Anregung). Die von Lord Rayleigh beobachtete sehr langwellige Anregung des Quecksilberdampfes spricht nicht gegen die Bandenzuordnung des Verfassers, da es bei hohen Temperaturen viele Moleküle gibt, die sich in hohen Oszillationszuständen befinden. Es wäre interessant, die Kroebelschen Versuche bei langwelliger Fluoreszenzerregung durchzuführen.

† ZS. f. Phys. **55**, 676, 1929.

erregung von normalen Molekülen beim Stoß mit einem angeregten Atom oder von angeregten und normalen Atomen durch Assoziation entstehen. Da die Dissoziationswärme des Quecksilbermoleküls 17 kcal/Mol beträgt, so müßte im zweiten Falle die Bandenfluoreszenz im 2345 Å-Gebiet hervortreten (wo die Konvergenzgrenze der $2\,^3P_0$-Serie liegen müßte). Es ist eine solche Erscheinung aber bisher nicht beobachtet worden, deshalb bleibt nur der erste Fall bestehen. Da die Molekülkonzentration klein ist, so kommt dieser Möglichkeit eine nicht große, jedoch von Null verschiedene Wahrscheinlichkeit zu. Es besteht aber noch die Möglichkeit einer direkten Anregung des Moleküls durch Lichtabsorption, die bei höheren Dichten die wichtigste ist. Es werden doch die Mitten der Feinstrukturkomponenten selektiv reflektiert, so daß nur die schwächer absorbierbaren Zwischengebiete in den Dampf eindringen und dort nicht nur die Atome, sondern auch die Moleküle direkt anregen können (weil die Resonanzlinie und die 2540 Å-Absorptionsbande sich überlagern*). Das hier nicht die Mitten der Resonanzlinien, wie es Niewodniczański vermutet, die Hauptrolle spielen, kann man aus den Versuchen von Niewodniczański im Magnetfeld sehen: es wurde beobachtet, daß gekühlte und nichtgekühlte Quecksilberbogenlampen dieselben Effekte ergeben, da aber die Untersuchungen mit den Lummer-Gehrckeschen Quarzplatten die völlige Verwischung (oder auch Umkehr) der Feinstrukturen im zweiten Falle zeigen, so können nur die Ränder der Linien einen Einfluß auf die Erscheinung haben. Wenn die Fluoreszenz durch die Absorption der Atome entstünde, so müßte die Intensität bei wachsendem Magnetfeld (von Null an) anfänglich auch zunehmen; wenn sie aber sinkt, so zeigt das, daß die Vergrößerung der Atomabsorption an den Rändern der Feinstrukturlinien (und auch der regulären Reflexion an der Eintrittsstelle der erregenden Strahlung) den von Molekülen absorbierten Energieanteil vermindert hat. Die vier weiteren Intensitätsmaxima wird man ganz ähnlich behandeln können**.

Die Versuche von Niewodniczański zeigen weiter, daß die von Lord Rayleigh angenommene Einteilung in „core"- und „wing"-Effekte viel zu grob ist und nur durch die starke Verschiedenheit der Absorptionskoeffizienten der Linienmitte und der Linienränder vorgetäuscht ist [es genügt, die Aufnahmen von Tafel 2 (l. c.) zu vergleichen, um zu bemerken,

* Vgl. S. Pieńkowski, ZS. f. Phys. **50**, 787, 1928.

** Diese Erklärungsweise wurde von Prof. S. Pieńkowski auf der vierten Polnischen Physikerversammlung in Wilna im September 1928 in groben Zügen vorgeschlagen.

daß beide Fälle dasselbe ergeben*]. Daher können in Übereinstimmung mit der Ansicht von S. Pieńkowski, obwohl er einen „core"-Effekt beobachtet hatte, die Moleküle bei seinen Versuchen auch direkt durch Lichtabsorption angeregt werden.

Es ist schon vom Verfasser hervorgehoben worden, daß die Banden, die von Oldenberg in der Nähe der Resonanzlinie in der Fluoreszenz des Quecksilberdampfes (bei Zimmertemperatur) mit Edelgaszusatz hervortreten, nicht Verbindungen der Quecksilberatome mit Edelgasatomen, sondern den Quecksilbermolekülen zugeschrieben werden können**. Als die wichtigste Stütze seiner Anschauung sieht Oldenberg die Beobachtung an, daß die bandenförmige Struktur auf der langwelligen Seite der Resonanzlinie nur dann hervortritt, wenn die Resonanzlinienmitte eingestrahlt wird; es müssen also nach Oldenberg primär die Atome angeregt werden***. Wie wir gesehen haben, können in diesem Fall auch gleichzeitig Moleküle angeregt werden; die von Oldenberg beobachteten Banden sind wahrscheinlich die wahren Resonanzserien des Quecksilbermoleküls (mit Stokesschen und antistokesschen Gliedern). Die erregende Spektrallinie muß aber scharf sein, ihre Breite kann nicht die Entfernung zweier aufeinanderfolgender Serienglieder übersteigen, sonst wird die wellenförmige Struktur verwischt.

Zum Schluß möchte ich noch bemerken, daß, obwohl die Bande 2482 Å in Quecksilberdampfentladungen unter ganz reinen Bedingungen von Oldenberg beobachtet worden ist, sie keineswegs dem Hg_2-Molekül zugeschrieben werden kann, weil das angeregte Hg_2-Molekül eine Dissoziationswärme größer als 17 kcal/Mol hat****.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. S. Pienkowski für seine anregenden Äußerungen bei der Besprechung dieser Fragen herzlichst zu danken.

Warschau, Institut der Experimentalphysik der Universität.

---

* Das von Lord Rayleigh beobachtete schnellere Abklingen des ultravioletten Teiles des Fluoreszenzspektrums wurde vom Verfasser (vgl. Anm. ** S. 410) vorausgesagt. Der Übergang von der Resonanz in die verzögerte Fluoreszenz ist nicht überzeugend, da in Rayleighs Experimenten die Geschwindigkeit des Dampfes kontinuierlich verändert wurde.

** Vgl. * und ** auf S. 410.

*** ZS. f. Phys. **55**, 1, 1929.

**** Es kann aber vielleicht einem anderen Quecksilbermolekül oder -ion entsprechen.

Bemerkung zu der Arbeit von H. Mayer: „Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlen“*.

Von **F. Knauer** und **O. Stern** in Hamburg.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 14. Dezember 1929.)

Wir haben in einer früheren Arbeit** untersucht, wie die Intensität eines Molekularstrahles von dem Drucke im Ofenraum abhängt. Wir fanden, daß bei kleinen Drucken die Intensität, wie zu erwarten, proportional mit dem Ofendruck wächst, bei höheren Drucken dagegen schwächer. Der Ofendruck, bei dem diese Abweichung beginnt, ist ungefähr dadurch bestimmt, daß bei diesem Drucke die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner als die Breite des Ofenspaltes wird. Wir haben dieses Verhalten so gedeutet, daß sich bei höheren Drucken eine „Wolke“ vor dem Ofenspalt ausbildet, d. h. daß dann auch außerhalb des Ofens in der Nähe des Ofenspaltes noch Zusammenstöße zwischen den Molekülen erfolgen.

Herr Johnson*** hat unsere Arbeit angegriffen und behauptet, daß selbst bei Ofendrucken, bei denen die freie Weglänge der hundertste Teil der Ofenspaltbreite ist, noch strenge Proportionalität zwischen Ofendruck und Intensität des Molekularstrahles besteht. Wir haben in einer späteren Arbeit**** ausgeführt, weshalb wir die Johnsonschen Resultate nicht anerkennen können.

Herr Mayer glaubt in der obigen, im Tübinger Institut ausgeführten Arbeit nachgewiesen zu haben, daß unsere Resultate falsch sind. Wir müssen dieser Ansicht strikte widersprechen, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Die Methode von Herrn Mayer ist ungeeignet, um die Existenz der Wolke nachzuweisen. Herr Mayer mißt mit seiner Methode nur die „Gesamthelligkeit“ der vom Ofenspalt ausgehenden Strahlung. Für die Intensität des Molekularstrahles dagegen ist die Flächenhelligkeit maßgebend, wenigstens sobald man den Ofenspalt durch den Abbildespalt wirklich abbilden will. Aus der Fig. 1 geht hervor, daß zu einem Punkte der Auffangefläche Strahlen nur von dem Teil der Wolke gelangen,

---

* ZS. f. Phys. **58**, 373, 1929.
** Ebenda **39**, 764, 1926.
*** Phys. Rev. **31**, 103, 1928.
**** ZS. f. Phys. **53**, 766, 1929.

der von diesem Punkte aus durch den Abbildespalt gesehen wird. Da Herr Mayer ohne Abbildespalt arbeitet, mißt er stets die gesamte von der Wolke ausgehende Strahlung. Die mittlere Gesamthelligkeit wird — ganz unabhängig davon, ob eine Wolke vorhanden ist oder nicht — stets der gesamten aus dem Ofenspalt ausströmenden Menge proportional sein. Herr Mayer könnte nach seiner Methode durchaus das Kosinusgesetz bestätigt finden, auch dann, wenn eine sehr starke Wolke vorhanden wäre. Ob Abweichungen vom Kosinusgesetz auftreten oder nicht, hängt völlig von der bisher noch unbekannten Form der Wolke ab. Herr Mayer gibt an, daß wir die Wolke als halbkugelförmig annehmen. Davon ist in der zitierten Arbeit nicht die Rede; es ist natürlich auch völlig unmöglich. Da unser Spalt etwa 400mal so lang wie breit war, könnte die Wolke bestenfalls die Form eines Halbzylinders haben.

2. Wir kommen damit zum zweiten Einwand gegen die Mayerschen Resultate. Herr Mayer hat mit verschiedenen Spalten gearbeitet.

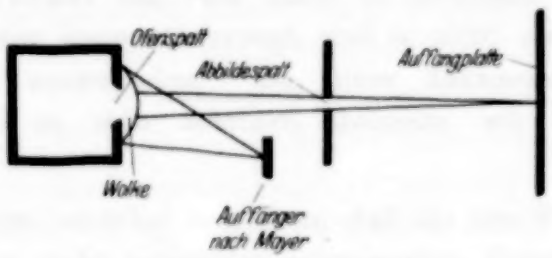


Fig. 1.

Doch war bei ihm der Spalt maximal 6mal so lang wie breit. Es ist klar, daß seine Spaltdimensionen für die Ausbildung einer Wolke wesentlich ungünstiger waren als unsere. Denn für einen unendlich langen Spalt — praktisch unser Fall — wird die Dichte der Moleküle vor dem Spalt größenordnungsmäßig ungefähr wie $1/r$ abnehmen (r = Entfernung vom Ofenspalt), bei einem kurzen Ofenspalt — wie bei Herrn Mayer — dagegen größenordnungsmäßig ungefähr wie $1/r^2$.

Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß bei dem höchsten von Herrn Mayer verwendeten Ofendruck die mittlere freie Weglänge erst ein Viertel der Spaltbreite war, so daß zumal bei dem kurzen, von Herrn Mayer verwendeten Ofenspalt auch nach unseren Resultaten keine merkliche Wolke zu erwarten wäre.

Zusammenfassend ist also gegen Herrn Mayer zu sagen:

1. Daß bei seinen Versuchen gar keine merkliche Wolke auftreten konnte, 2. daß, falls eine solche aufgetreten wäre, er sie mit seiner

Methode nur sehr schwer, unter Umständen gar nicht hätte finden können *.

Zum Schluß möchten wir betonen, daß wir nicht den Anschein erwecken möchten, als ob wir unsere damaligen Resultate — namentlich in quantitativer Beziehung — für endgültig hielten. Es handelte sich, wie schon damals betont, durchaus nur um erste, orientierende Versuche. Wir bedauern sehr, daß wir infolge dringender anderer Arbeiten und der beschränkten Arbeitsmöglichkeiten im hiesigen Institut nicht imstande waren, diese Versuche fortzuführen. Wir glauben aber, daß nicht nur unsere damaligen Experimente, sondern auch elementare molekulartheoretische Überlegungen für das Vorhandensein einer Wolke sprechen.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

* Dieser Sachverhalt wurde Herrn Gerlach bereits vor über einem Jahre mündlich mitgeteilt.

Zur Quantenmechanik der Energieübertragung.

Von **H. Kallmann** und **F. London** in Berlin.

(Eingegangen am 9. Januar 1930.)

In einer vor kurzem erschienenen Notiz* beschäftigt sich Frenkel mit unserer vor etwa Jahresfrist veröffentlichten Untersuchung „Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen“**. Die von Frenkel vorgenommene Anwendung der bekannten Bornschen Stoßformel auf Stöße zweiter Art ist naheliegend genug, daß auch wir ursprünglich versucht hatten, durch einfaches Einsetzen in jene Stoßformel, wie es jetzt Frenkel tat, zum Ziele zu gelangen. Aber wir hatten uns damals bereits davon überzeugt, daß es nicht sinngemäß ist, dieses Verfahren hier anzuwenden. Da diese Zusammenhänge nicht allgemein bekannt zu sein scheinen, kommen wir hier noch einmal darauf zurück.

Wir möchten zunächst bemerken, daß die von Frenkel l. c. S. 798 angegebene, aber nicht numerisch ausgewertete Formel für elastische Zusammenstöße bei normalen Temperaturen einen Wirkungsquerschnitt von etwa $10^{-10}\,\mathrm{cm}^2$, also etwa das Millionenfache des gaskinetischen Querschnittes liefert. Unter normalen Verhältnissen gäbe es nach Frenkel also keine Gase, da diese riesenhaften Moleküle völlig ineinander verharscht sein müßten. Die ebenda angegebene Formel (5) für den Querschnitt bei Energieübertragung mit der „Resonanzschärfe“ σ läßt sich für erlaubte Übergänge ohne Schwierigkeit exakt auswerten und liefert ein Anwachsen des Querschnittes mit abnehmendem σ proportional zu $\ln \frac{\mathrm{const}}{\sigma}$. Ein derartig langsames Anwachsen bei Annäherung an die Resonanzstelle ist aber mit den Beobachtungen über die Ausdehnung des Resonanzgebietes bei Stößen zweiter Art ebensowenig in Übereinstimmung wie der Absolutwert der Wirkungsquerschnitte,

---

* J. Frenkel, ZS. f. Phys. **58**, 794, 1929.

** H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) **2**, 207, 1929.

welcher selbst bei ganz unscharfer Resonanz bereits etwa das Millionenfache des normalen Querschnittes betragen würde.

Gerade an Hand dieses Sachverhaltes hatten wir uns seinerzeit klar gemacht, weshalb die erste Näherung der Bornschen Stoßtheorie nicht die geeignete Idealisierung für die Resonanzerscheinungen bei Stößen ergeben kann, ein Ergebnis, von welchem um so weniger Wesens gemacht zu werden brauchte, als von den Autoren, welche sich früher mit diesem Verfahren beschäftigt haben, mehrfach betont worden ist, daß die erste Näherung desselben jedenfalls nur dann ein befriedigendes Resultat liefern kann, wenn die Wechselwirkung zwischen den betrachteten Systemen während genügend kurzer Zeit stattfindet (d. h. nur für genügend große Relativgeschwindigkeiten). Diese Bedingung ist aber in dem hier vorliegenden Falle keineswegs erfüllt; es war vielmehr physikalisch von vornherein vorauszusehen, daß der schnelle Rücktransport der bereits übertragenen Energie während der relativ langen Stoßdauer für den Vorgang äußerst charakteristisch sein dürfte. Da diese Rückwirkung durch die erste Näherung der Bornschen Theorie schlechterdings nicht erfaßt werden kann, liegt die Anwendung derselben auf diese Vorgänge außerhalb ihres Kompetenzbereiches.

Deshalb haben wir einen anderen Weg beschritten, und zwar einen solchen, welcher die Tatsache des Energieaustausches von vornherein mit berücksichtigt. Wenn wir zur Idealisierung der Verhältnisse hierbei die Lage und Bewegung der Schwerpunkte der Atome als Parameter behandelten, so ist das selbstverständlich ebenfalls nur eine Annäherung, welche indes bereits in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung gefunden wurde. Diese Näherung entspricht gleichsam dem Grenzfall unendlich träger Atommassen; sie erscheint durchaus sinngemäß, da die Rückwirkung auf die Translationsgeschwindigkeit der Atome bei genügend guter Resonanz klein ist, in charakteristischem Gegensatz zu den Verhältnissen beim Elektronenstoß. Wie weit dieses Vorgehen gerechtfertigt ist, wenn man auch die Wellennatur der Atomkerne berücksichtigt, muß noch gezeigt werden (vgl. eine ähnliche Überlegung von Born und Oppenheimer*). Hierauf haben wir l. c. S. 216, Fußnote 1 bereits hingewiesen.

Die von Frenkel vorgeschlagene Betrachtungsweise, weit davon entfernt, diese Lücke auszufüllen oder gar unsere Theorie, wie er be-

* Ann. d. Phys. 84, 457, 1927. Dort wird ein ganz ähnlicher Fall, die Behandlung der Kernbewegung im Molekül durch Parameter, in erster Näherung gerechtfertigt.

ansprucht, durch eine strengere zu ersetzen, bedeutet daher unseres Erachtens einen Rückschritt: Sie vernachlässigt bei der Energieübertragung gerade das Wesentlichste, die Tatsache des „Austausches" der Energie; sie benutzt in ganz schematischer Weise die Bornsche Stoßformel in einem Gebiet, in welchem dieselbe nicht anwendbar ist. Es ist daher begreiflich, daß auf diese Weise kein Anschluß an die Erfahrung erzielt werken konnte; so kommt es, daß sich die nach der Frenkelschen Methode berechneten Querschnitte als millionenfach zu groß ergeben.

Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Institut für theoretische Physik der Universität Berlin.

Bemerkungen zu einer Arbeit von Waetzmann, Gnielinski und Heisig.

Von J. R. Partington, London.

(Eingegangen am 27. November 1929.)

In einer vor kurzem unter dem Titel „Über Wollaston-Drähte und -Folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer“* erschienenen Mitteilung der oben genannten Verfasser werden Ansprüche auf die Entdeckung „eines neuen Verfahrens“ zur Entfernung von Silber von Wollastondrähten durch anodische Lösung des Silbers in einer Kaliumsilbercyanidlösung gemacht. Es liegt mir ob, darauf hinzuweisen, daß diese Methode von mir im Jahre 1912 in einer Untersuchung benutzt wurde, die im Auszug in der Physikalischen Zeitschrift** erschien. Die Methode wurde in dieser Veröffentlichung nicht beschrieben; aber eine ausführliche Beschreibung findet sich in dem ins Einzelne gehenden, in den Proceedings der Royal Society*** erschienenen Bericht über diese Arbeit. Es ist klar, daß das Verdienst an der Entdeckung dieser Methode weder den oben genannten Verfassern, noch Suhrmann und Clusius, auf die sie ebenfalls hinweisen, zukommt, sondern mir. Es sei hinzugefügt, daß ich zahlreiche Versuche zur Benutzung so feinen Platindrahtes als Widerstandsthermometer angestellt habe, aber meiner Erfahrung nach sind sie nicht zuverlässig. Das vorangehende Heizen des Drahtes wird auch in meiner Arbeit beschrieben, ebenso wie die Bildung eines schwarzen Niederschlages während der Elekrolyse. Dieser Niederschlag läßt sich sehr leicht vom Draht entfernen, und der entstehende Platindraht zeigt nach dem Waschen unter dem Mikroskop ein glänzendes metallisches Aussehen. Temperaturkoeffizienten, die ich für dieselbe Drahtsorte (0,001 mm) fand, umschließen die Werte 0,003 54, 0,003 38, 0,003 34, 0,003 30, 0,003 08, 0,003 44. Durch gegenseitigen Vergleich fand ich, daß man sich nicht darauf verlassen konnte, daß alle Drähte auf diese Weise genaue Temperaturangaben lieferten. In einigen Fällen wurde eine über eine Stunde dauernde, langsame Widerstandsänderung bemerkt, aber auf ungenügendes Waschen des Drahtes vor dem Gebrauch geschoben.

East London College, University of London.

---

* ZS. f. Phys. **58**, 449, 1929.

** Phys. ZS. **14**, 969, 1913.

*** Proc. Roy. Soc. **100**, 39, 1921.

Antwort auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Partington.

Von **E. Waetzmann, M. Gnielinski** und **H. Heisig** in Breslau.

(Eingegangen am 23. Januar 1930.)

1. Dem Herrn Herausgeber dieser Zeitschrift danken wir dafür, daß er uns Gelegenheit gegeben hat, die obigen Bemerkungen sofort zu beantworten.

2. Wir stellen zunächst fest, daß Friese und Waetzmann in der ursprünglichen Arbeit, in der sie die elektrolytische Methode benutzten, überhaupt nur folgende zwei Sätze* über die Methode gesagt haben: „Wirklich einwandfreie Drähte wurden jedoch nur bei elektrolytischer Entfernung des Silbers in Kaliumsilbercyanidlösung unter Benutzung geringer Stromdichten erzielt. Die so behandelten Drähte waren frei von jeder Verunreinigung". Von einem Anspruch auf Entdeckung eines neuen Verfahrens ist also dort noch keine Rede; vielmehr ist stillschweigend als selbstverständlich angenommen, daß das gleiche Verfahren auch schon von anderer Seite benutzt worden ist. Erst nachdem die elektrolytische Methode mehrfach auch von Spezialisten unter den Namen Suhrmann-Clusius und Friese-Waetzmann erwähnt worden ist**, haben wir von einem neuen Verfahren gesprochen. Wir bedauern, hierbei — ebenso wie andere deutsche Autoren — übersehen zu haben, daß Herr Partington in der ausführlicheren englischen Fassung seiner Arbeit über spezifische Wärmen*** das Verfahren an sich schon beschrieben hat; wir bestätigen ihm ausdrücklich, daß er es bereits vor uns angewandt hat.

3. Auf der anderen Seite müssen wir aber nachdrücklich darauf hinweisen, daß der eigentliche Inhalt unserer Arbeit von der eben diskutierten Frage nicht berührt wird. Aus der zweiten Hälfte der Bemerkungen dürfte nämlich der nicht orientierte Leser den Schluß ziehen, daß ein erheblicher Teil unserer Untersuchungen von Herrn Partington vorweggenommen worden ist. Das ist aber durchaus nicht der Fall.

Wir beschränken uns, um in einer uninteressanten Prioritätsfrage nicht zu ausführlich zu werden, auf ein Beispiel. Herr Partington sagt: „Das vorangehende Heizen des Drahtes wird auch in meiner Arbeit beschrieben". Hierzu finden wir in seiner Arbeit die Bemerkung, daß der

* ZS. f. Phys. **34**, 136, 1925.

** Z. B. Handbuch d. Experimentalphys. **1**, 410, 1926.

*** Proc. Roy. Soc. **100**, 39, 1921.

Draht — wie es zur Beseitigung von Spannungen allgemein üblich ist — durch eine Spiritusflamme gezogen wurde. Das ist alles. Demgegenüber haben wir an dem verschiedensten, irgendwie erreichbaren Material systematische Untersuchungen über den Einfluß nicht nur der thermischen Vor-, sondern auch der thermischen Nachbehandlung angestellt. Hierbei wurden die Art der Behandlung der Drähte (Ätzverfahren und elektrolytisches Verfahren), die Art der Heizung, die Temperaturen usw. variiert, und es wurden umfangreiche elektrische und mikroskopische Messungen angestellt (vgl. die Tabellen und die Mikrophotographien in unserer Arbeit). Das dürfte ein grundlegender Unterschied sein. Ähnliches wäre zu den übrigen von Herrn Partington erwähnten Punkten zu sagen.

Wenn Herr Partington endlich angibt, daß Wollastondrähte als Widerstandsthermometer seiner Erfahrung nach „nicht zuverlässig" seien, so hat ein so allgemein gehaltenes Urteil immer etwas Mißliches. Es sei darauf verwiesen, daß Friese-Waetzmann diese Frage in der zitierten Arbeit an Hand quantitativer Vergleichsmessungen ausführlich behandelt haben. Weiteres wird in einer soeben im hiesigen Institut fertiggestellten Arbeit über Geschwindigkeitsmessungen in Luftwellen mit Widerstandsthermometern* mitgeteilt werden.

Breslau, Physik. Inst. d. Techn. Hochschule, 20. Januar 1930.

* Vorgetragen in der Sitzung des Gauvereins Thüringen-Sachsen-Schlesien der D. Phys. Ges. am 11. Januar 1930.

Zur Quantentheorie der Doppelbindung.

Von **E. Hückel** in Leipzig.

(Eingegangen am 9. Januar 1930.)

Die Stabilität der C=C- und C=N-Doppelbindung gegen Verdrehung, welche aus der Existenz von cis- und trans-, bzw. syn- und anti-Isomeren folgt, wird auf Grund der Elektronenstruktur der Doppelbindung gedeutet. Es wird ferner die Elektronenstruktur des O_2-Moleküls und der C=O-Doppelbindung diskutiert.

I. Teil.

Einleitung: Allgemeine Tatsachen über das Verhalten der C=C- und C=N-Doppelbindung. Notwendigkeit einer quantentheoretischen Deutung.

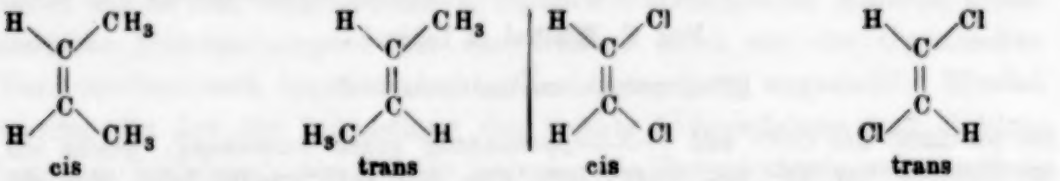
Die Anwendung der neuen Quantentheorie auf das Problem der Valenz hat in den Händen von London, Heitler u. a. zu einem weitgehenden Verständnis der Natur der chemischen Valenz geführt, indem sie die Wertigkeiten der Atome unter Benutzung der Tatsache des Elektronenspins und des Pauliprinzips mit bestimmten Gruppeneigenschaften der die Atome beschreibenden Schrödingerschen Differentialgleichungen in Beziehung setzte.

Der Chemiker, insbesondere der organische Chemiker, ist indessen geneigt, mit dem Begriff Valenz mehr zu verbinden als die bloße Wertigkeit der Atome. Er möchte seinen Valenzstrichen zwischen den verbundenen Atomen eine gewisse reale Existenz zuschreiben, indem, insbesondere in der Chemie des Kohlenstoffs, nicht nur der Zahl der Valenzstriche, sondern auch ihrer Richtung im Raume eine Bedeutung zukommen soll. Es gibt in der Tat starke Argumente für diese Auffassung, an welcher denn auch wohl die meisten organischen Chemiker trotz verschiedentlicher, auch gerade in letzter Zeit erhobener Einwände festhalten.

In dieser Arbeit soll indessen diese Frage in ihrer Allgemeinheit nicht behandelt werden; es soll vielmehr nur ein spezieller Fall untersucht werden, welcher zu dieser Frage einen Beitrag liefert. Dieser Fall betrifft die von den Chemikern so genannte „Starrheit der Doppelbindung" gegen Verdrehung.

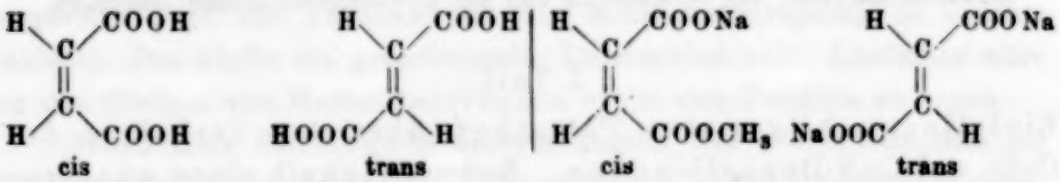
Wir stellen zunächst die wichtigsten hierüber bekannten Tatsachen kurz zusammen, wobei wir die Auswahl der Beispiele mit Rücksicht auf später daran anzuknüpfende Überlegungen getroffen haben.

Bekanntlich zeigen die substituierten Äthylene cis-trans-Isomerie, beispielsweise:



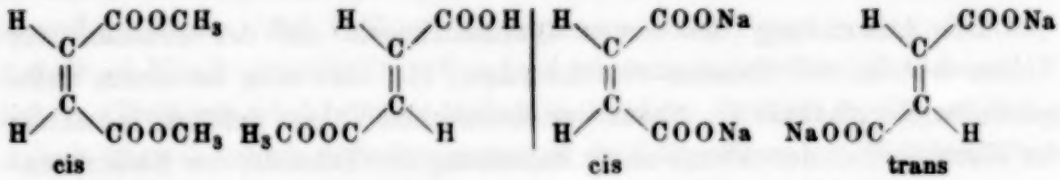
cis — trans — 1, 2-Dimethyläthylen

cis — trans — 1, 2-Dichloräthylen



cis — trans — Maleinsäure — Fumarsäure

cis — trans — Maleinestersaures Na — Fumarestersaures Na

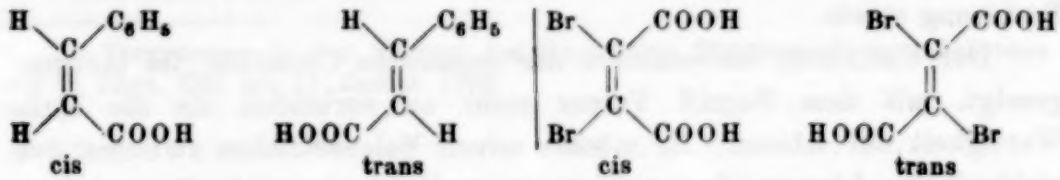


cis — Maleinsäure-dimethylester

trans — Fumarsäure-dimethylester

cis — Maleinsaures Na

trans — Fumarsaures Na



cis — trans — Zimtsäure

cis — trans — Dibrommaleinsäure — Dibromfumarsäure

Aus der Tatsache, daß bei den substituierten Äthylenen nie optische Aktivität beobachtet worden ist (abgesehen von Fällen, wo die Substituenten selbst optisch aktiv sind), folgert man, daß alle diese Verbindungen eben gebaut sind, d. h., daß die mittleren Lagen der mit den doppelt gebundenen C-Atomen in unmittelbarer Bindung stehenden Atome mit diesen in einer Ebene sich befinden.

Ob eine vorliegende Verbindung cis- oder trans-Form ist, kann in gewissen Fällen z. B. aus dem Verhalten bei solchen Reaktionen geschlossen werden, bei denen die doppelt gebundenen Atome nicht berührt werden. Besonders wertvoll ist dabei das Prinzip der Reaktion räumlich benachbarter Gruppen. So läßt sich der Maleinsäure Wasser unter Anhydridbildung entziehen, der Fumarsäure hingegen nicht. Man schreibt daher der ersteren die cis-, der letzteren die trans-Form zu. In anderen

Fällen ist die Entscheidung nicht einfach*, und man ist dann auf durchaus nicht immer sichere Analogieschlüsse in bezug auf das Verhalten (Schmelzpunkt, Siedepunkt, Dichte, Brechungsindex) der Verbindungen, verglichen mit den anderen Verbindungen (besonders substituierten Benzolen), deren Konfigurationen bekannt sind, angewiesen**. In der Regel zeigt die cis-Form niedrigeren Schmelzpunkt, höheren Siedepunkt, größere Dichte, größeren Brechungsindex und kleinere Molekularrefraktion; doch sind diese Regeln nicht immer erfüllt***.

In gewissen Fällen kann auch die Bestimmung der Dipolmomente Aufschluß geben. Wenn man etwa im Falle des 1, 2-Dichloräthylens zwei verschiedene Stoffe vor sich hat, von denen man zwar weiß, daß es cis- und trans-Form sein müssen, aber nicht, welches die cis- und welches die trans-Form ist, und man stellt fest, daß eine der beiden Verbindungen ein Dipolmoment hat. die andere aber nicht, so wird die Verbindung mit Dipolmoment die cis-, die andere die trans-Form sein müssen****.

Neuerdings liefert auch die Debyesche Methode der Untersuchung der Röntgenstrahlenzerstreuung an Dämpfen† in gewissen Fällen eine Möglichkeit, zwischen cis- und trans-Form zu unterscheiden.

Indessen ist diese Frage für uns hier von geringerem Interesse als die Tatsache der Existenz dieser Isomeren an sich. Es ist bemerkenswert,

---

* Die Unterscheidung von Strukturisomeren (z. B. von 1, 1- und 1, 2-Dichloräthylen) macht keine Schwierigkeiten.

** Siehe z. B. A. Langseth, ZS. f. phys. Chem. **118**, 49, 1926, wo sich zahlreiche Literaturangaben finden; betreffs einer Kritik dieser Arbeit siehe v. Auwers, ebenda **143**, 1, 1929.

*** Im Falle vier verschiedener Substituenten verliert ja schon die Bezeichnung cis und trans ohne Angabe, welche Substituenten in cis- bzw. trans-Stellung sind, ihren Sinn.

**** J. Errera, Journ. de phys. **6**, 390, 1925; Phys. ZS. **27**, 764, 1926. Bei den von Errera untersuchten Isomeren handelt es sich um die Dihalogenäthylene, beispielsweise 1, 2-Dichloräthylen mit den Siedepunkten 48,35° bzw. 60,25°. Es ergab sich, daß die Form mit dem höheren Siedepunkt (und der größeren Dichte und dem tieferen Schmelzpunkt) ein Dipolmoment von $1{,}89 \cdot 10^{-18}$ besitzt, während die Form mit dem niedrigeren Siedepunkt kein Dipolmoment hat. Hiernach ist also die Form mit dem höheren Siedepunkt die cis-, die andere die trans-Form. Die Richtigkeit dieser Zuordnung wurde neuerdings durch Aufnahme der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an den Dämpfen der beiden Verbindungen bestätigt. (Nach persönlicher Mitteilung von P. Debye.) Im Gegensatz zu diesen Ergebnissen hatte man früher meist — auf Grund von eigentlich schon längst als unzulässig erkannten Methoden — die Verbindung mit dem höheren Siedepunkt als die trans-Form angesprochen.

† P. Debye, Phys. ZS. **30**, 524, 1929; P. Debye, L. Bewilogua und F. Erhardt, Sächs. Akad. d. Wissensch., Math.-phys. Kl., **81**, 29, 1929.

daß es noch stets gelungen ist, beide Isomeren zu finden, wenn man sich ernstlich darum bemüht hat.

Über die Energieunterschiede der cis- und trans-Formen ist wenig Quantitatives bekannt. Wir konnten hierüber nur bei der Malein- und Fumarsäure, sowie bei den Zimtsäuren Angaben finden*. Der Energieunterschied beider Formen ist — wie übrigens auch sicher in allen anderen Fällen von cis-trans-Isomerie —, verglichen mit den Energien, wie sie einer chemischen Bindung entsprechen, gering. Er beträgt für Maleinsäure und Fumarsäure etwa 6 bis 7 kcal/Mol, wie sich aus den Verbrennungswärmen von etwa 326,5 kcal/Mol für Malein und 320 kcal/Mol für Fumarsäure ergibt. Dabei ist also die cis-Form die energiereichere Verbindung. Zum Vergleich sei erwähnt, daß man die Energie einer aliphatischen C–C-Bindung zu etwa 70 kcal/Mol berechnet hat.

Cis- und trans-Formen können sich ineinander umwandeln, doch sind die Bedingungen, unter welchen eine solche Umwandlung stattfindet, nur in einigen wenigen Fällen genauer untersucht worden. Eine Umwandlung kann einmal stattfinden bei höheren Temperaturen (eventuell schon beim Schmelzen, wo sich beispielsweise die Malein- in die Fumarsäure umwandelt); diese Umwandlung ist oft mit teilweisen Zersetzungen verbunden. Quantitative Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit sind unseres Wissens bisher nur für die Umwandlung der Malein- in die Fumarsäure von Højendahl angestellt worden**. Er bestimmte aus der Temperaturabhängigkeit der Umwandlungsgeschwindigkeit die „Aktivierungsenergie“ zu 15,8 kcal/Mol. Er fand ferner, daß die Maleinsäure im kurzwelligen Ultrarot bei 1,8 μ Absorption zeigt. Dabei entspricht diese Wellenlänge nach der $h\nu$-Beziehung gerade der gefundenen Aktivierungsenergie von 15,8 cal.

Eine Umwandlung findet ferner statt unter Einwirkung gewisser Katalysatoren. So wandelt sich Maleinsäure bei Gegenwart von etwas

---

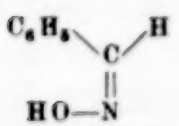
* Landoldt-Börnstein, 5. Aufl., II, S. 1604, 1923; dort Angabe der Literatur. Etwa dieselbe Differenz wie für Malein- und Fumarsäure fand Roth für die cis- und trans-Zimtsäure (ZS. f. Elektrochem. **18**, 99, 1912). Es muß bemerkt werden, daß diese Werte nicht ohne weiteres einen Rückschluß auf die Differenz der Energieinhalte der freien Moleküle gestatten, da sie sich auf die festen Stoffe beziehen. Bestimmungen der Schmelz- und Verdampfungswärmen scheinen leider nicht vorzuliegen. (Die Lösungswärmen in Wasser betragen — 24,7 cal/Mol für die Fumar-, und — 18,58 cal/Mol für die Maleinsäure; Internat. Critical Tables V, S. 148, 1929, dort Literatur.)

** Chr. Højendahl, Journ. phys. chem. **28**, 758, 1924.

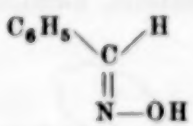
Brom oder von Quecksilbersalzen als Katalysatoren in Fumarsäure um, wenn der Katalysator durch ultraviolettes, blaues oder grünes Licht sensibilisiert wird. Hierüber liegen eingehende Untersuchungen vor, die neuesten und umfassendsten sind von Wachholtz angestellt worden*. Wachholtz wies nach, daß im Falle von Brom das Bromatom der Katalysator ist.

Eine Umwandlung der beiden Formen ineinander findet ferner auch ohne Katalysatoren unter Einfluß von ultraviolettem Licht statt, und zwar wandelt sich sowohl die energiereichere Form teilweise in die energieärmere um als auch umgekehrt. Dabei stellt sich bei dauernder Belichtung ein photochemisches Gleichgewicht ein, in welchem etwa 75 % Malein- und 25 % Fumarsäure vorhanden sind. Es hängt jedoch etwas von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes ab**.

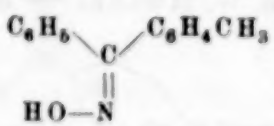
Eine analoge Isomerieerscheinung wie bei der C=C-Doppelbindung findet sich auch bei der C=N-Doppelbindung, wobei allerdings der Unterschied besteht, daß hier der dreiwertige Stickstoff nur einen Substituenten gebunden hat. Man spricht deshalb auch in diesem Falle nicht von cis- und trans-, sondern von syn- und anti-Form, unter gleichzeitiger Angabe des Substituenten, auf welchen sich die syn- bzw. anti-Stellung bezieht. Bisher sind hier nur Fälle von Isomerie bekannt, in welchen mindestens einer der am C gebundenen Substituenten ein aromatischer Rest ist, oder das C-Atom einem alizyklischen Ring angehört, oder schließlich der Rest ein ungesättigter aliphatischer Rest ist, d. h. eine Doppelbindung enthält. So kennt man z. B. syn- und anti-Isomerie bei folgenden Oximen mit aromatischen Substituenten:

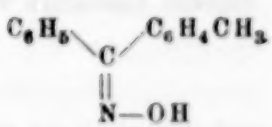


Synbenzaldoxim



Antibenzaldoxim





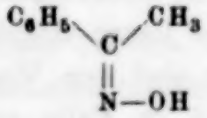
Phenyl-tolyl-ketoxim

---

* F. Wachholtz, ZS. f. phys. Chem. **125**, 1, 1927 (Umwandlung des Diäthylesters der Fumar- in denjenigen der Maleinsäure), ebenda **135**, 147, 1928 (Umwandlung der Malein- in die Fumarsäure).

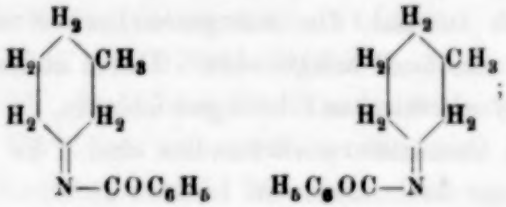
** Für die photochemische Umwandlung von Fumar- und Maleinsäure siehe E. Warburg, Sitzungsberichte der Preuß. Akad. d. Wiss. 1919, S. 964, Nr. 50. (Die Versuche wurden in wässeriger Lösung vorgenommen.) Für die Umwandlung der verschiedensten substituierten Äthylene siehe vor allem R. Stoermer u. Mitarbeiter, Ann. d. Chem. **342**, 1, 1905; Chem. Ber. **42**, 4865, 1909; **44**, 637, 1911; **45**, 3099, 1912; **46**, 1249, 1913; **55**, 1030, 1922.

Hingegen kennt man vom Acetophenonoxim

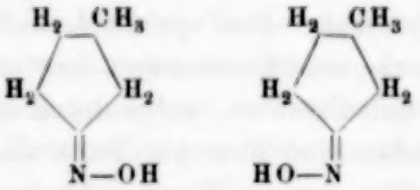


nur eine Form*.

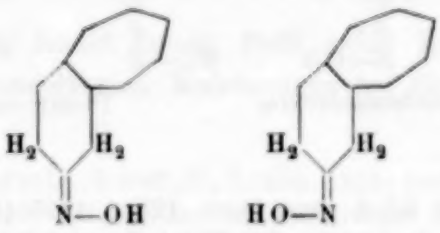
Beispiel für die Isomerie, in welchem das C-Atom alizyklisch ist, sind die von Wallach** hergestellten Verbindungen



in diesem Falle gelang es nicht, die beiden Oxime (mit OH am N statt des Benzoylrestes) herzustellen. Umgekehrt erhielt Wallach bei den Verbindungen



die beiden Oxime (allerdings in nicht ganz reinem Zustande); es gelang ihm aber nicht, zwei Formen der entsprechenden Benzoylverbindung (wo das OH durch COC_6H_5 ersetzt ist) zu erhalten. Andere Verbindungen, in welchen das C-Atom alizyklisch ist, wurden in beiden Formen in reinem Zustande von W. Hückel*** dargestellt, nämlich



(punktierte Valenz bedeutet trans-Stellung der Ringe; trans-β-Dekalonoxim)

und die entsprechenden Benzoylverbindungen.

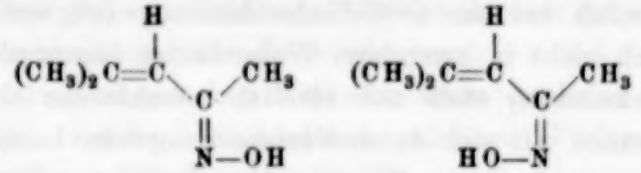
---

* J. Meisenheimer, Ann. d. Chem. **446**, 207, 1925.

** O. Wallach, ebenda **332**, 337, 1904.

*** W. Hückel, noch unveröffentlichte Versuche.

Schließlich sei als Beispiel für einen Fall, wo der Rest ein ungesättigter aliphatischer Rest ist, angeführt:



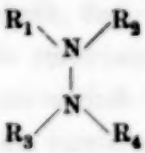
(Mesityloxydoxim).

Im allgemeinen ist im Falle der C=N-Bindung die Stabilität der beiden Formen, wenn es gelingt, sie herzustellen, geringer als im Falle der C=C-Bindung, und ihre Herstellbarkeit hängt von den Substituenten ab. Dabei lassen sich bestimmte Einflüsse der Natur der Substituenten auf die Herstellbarkeit der beiden Formen und ihre Stabilität erkennen, auf die einzugehen hier zu weit führen würde. Im Falle der C=C-Bindung hängt zwar auch die Stabilität der beiden Formen von den Substituenten ab, aber offensichtlich in viel geringerem Grade*.

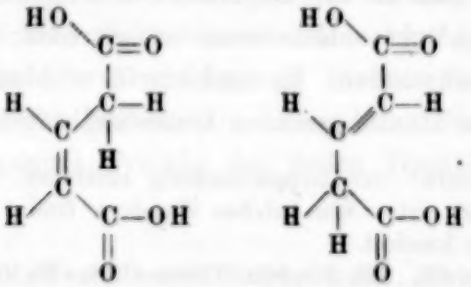
Wo bei der C=N-Bindung zwei Formen gefunden werden, kann eine Umwandlung ebenso wie bei der C=C-Bindung bei erhöhter Temperatur, bei Anwesenheit von Katalysatoren oder durch Einwirkung ultravioletten Lichtes stattfinden.

Nun zeigen eine Reihe von chemischen Tatsachen, daß das Auftreten von cis-trans- bzw. syn-anti-Isomerie an das Vorhandensein der Doppelbindung geknüpft ist.

Einmal ist nämlich im Falle der N–N-Bindung, also bei den substituierten Hydrazinen niemals cis-trans-Isomerie beobachtet worden. Von Verbindungen wie



* Die Beständigkeit der Isomeren bei der C=C-Bindung ist besonders dann gering, wenn ein „konjugiertes System" vorliegt wie bei den Glutaconsäuren



Hier kann die Umwandlung von cis in trans nicht nur durch ein „Umklappen um die C=C-Achse", sondern auch durch ein „Wandern" des einen H-Atoms und

kennt man stets nur eine Form (abgesehen von solchen Isomeren natürlich, welche einer Vertauschung von 1- und 2-Stellung entsprechen). Ebenso werden bekanntlich bei der C—C-Einfachbindung (abgesehen von Ausnahmen, die sich leicht in besonderer Weise deuten lassen und auf die wir nachher zurückkommen) stets nur so viel verschiedene chemische Verbindungen gefunden, als sich durch Vertauschung von 1- und 2-Stellung, sowie durch Vertauschung der Substituenten in ihrer zyklischen Reihenfolge erhalten lassen, nicht aber solche, welche einer verschiedenen Fixierung der am C_1-Atom gebundenen Substituenten zu den am C_2-Atom gebundenen entsprechen. So gibt es beim 6fach substituierten Äthan, wenn alle sechs Substituenten verschieden sind, nur vier Isomeren, die paarweise optische Antipoden sind.

Diese Tatsache hat hier zur Einführung des sogenannten Prinzips der „freien Drehbarkeit" geführt. Der Ausdruck freie Drehbarkeit wird allerdings den Tatsachen nicht gerecht. Es ist kein Zweifel, daß bestimmte Stellungen der Substituenten auch in diesem Falle bevorzugt sind. Dies geht besonders aus den neuen Untersuchungen über die räumliche Struktur der Verbindungen mit Hilfe der Bestimmung der Dipolmomente und mit Hilfe der Zerstreuung von Röntgenstrahlen an Dämpfen nach der neuen Debyeschen Methode hervor. Wie mir Herr Prof. Debye mitteilte, ergaben kürzlich am 1,2-Dichloräthan ausgeführte Röntgenuntersuchungen, daß eine bestimmte Stellung der Cl-Atome zueinander bei weitem bevorzugt ist, nämlich diejenige, in welcher sich die beiden Cl-Atome in trans-Stellung befinden, und zwar war hier kein Einfluß der Temperatur im Bereich von 80 bis 220° festzustellen.

Aus der Tatsache ferner, daß diese Verbindung ein Dipolmoment von etwa $1{,}8 \cdot 10^{-18}$ hat*, kann man ebenfalls schließen**, daß nicht alle durch Drehung um die C—C-Achse zu erhaltenden Lagen mit gleicher Häufigkeit vorkommen können, denn in diesem Falle müßte das gemessene Dipolmoment bedeutend größer sein. Andererseits ist es allerdings größer, als man es für die trans-Stellung bei Annahme konstanter Valenzwinkel durch Vektorzusammensetzung erhält: denn hiernach müßte das Dipolmoment verschwinden. Es muß hierfür wohl ein geringes Vorkommen anderer Stellungen als der genauen trans-Stellung verantwortlich gemacht

gleichzeitiges „Wandern" der Doppelbindung eintreten, wie aus den angegebenen Formeln zu erkennen ist. Ein solches Wandern findet aber nur statt, wenn es sich um ein H-Atom handelt.

* J. W. Williams, ZS. f. phys. Chem. **138**, 75, 1928; P. Gross, unveröffentlicht; P. Debye, Polare Molekeln, S. 193. Leipzig 1929.

** Siehe hierüber H. Sack, Ergebnisse d. exakt. Naturwissensch. **8**, 307, 1929.

werden. Daher sollte sich das Dipolmoment als temperaturabhängig erweisen. Die vorliegenden, nicht sehr genauen Messungen* zeigen hierfür allerdings keine Andeutung. Jedenfalls aber ist sicher, daß von einer freien Drehbarkeit keine Rede sein kann.

Wenn nun mit chemischen Methoden trotzdem keine Isomeren festgestellt werden, welche verschiedenen relativen Fixierungen der am C_1-Atom gebundenen Substituenten zu den am C_2-Atom gebundenen entsprechen, so kann das noch auf zwei verschiedene Weisen gedeutet werden.

Erstens kann es sein, daß überhaupt nur eine relative Stellung der Substituenten existiert, welche eine stabile Gleichgewichtslage ist**. Dann wird, wenn zu einer Verdrehung aus dieser stabilen Lage eine Energie notwendig ist, welche im untersuchten Temperaturbereich groß gegen die Energie der Temperaturbewegung ist, diese eine Stellung der Substituenten ganz überwiegend vorkommen; es wird sich also dasselbe Resultat für die Zahl der Isomeren ergeben, wie man es aus der nicht zutreffenden Annahme der freien Drehbarkeit ableitet, denn man bekommt hier keine Isomerien, welche einer Fixierung in verschiedenen Stellungen entsprechen. Dieser Fall dürfte beim 1, 2-Dichloräthan vorliegen.

Zweitens aber sind Fälle denkbar, wo mehrere stabile Gleichgewichtslagen vorhanden sind. Dann sollte ein von der Temperatur abhängiges Gleichgewicht existieren, in welchem die verschiedenen Stellungen entsprechend ihren verschiedenen Energien mit verschiedener Häufigkeit vertreten sind. Wenn die Energiemaxima, welche die verschiedenen stabilen Gleichgewichtslagen trennen, nicht so hoch sind, daß sie eine Einstellung des Gleichgewichts über genügend lange Zeiten verhindern können, so wird man die Moleküle, welche sich in verschiedenen Lagen befinden, nicht als verschiedene chemische Individuen trennen können, und deshalb wird dann auch hier wieder die Zahl der Isomeren mit der nicht zutreffenden Annahme der „freien Drehbarkeit“ richtig vorhergesagt werden können. Man hat also unter dem Ausdruck „freie Drehbarkeit“ nur zu verstehen, daß sich die Gleichgewichtsverteilung über die verschiedenen Lagen innerhalb Zeiten herzustellen vermag, welche so kurz sind, daß sie eine chemische Trennung von in verschiedenen Lagen befindlichen Molekülen nicht gestatten. In anderer Weise ist auch im allgemeinen das sogenannte Prinzip der freien Drehbarkeit nicht aufgefaßt worden.

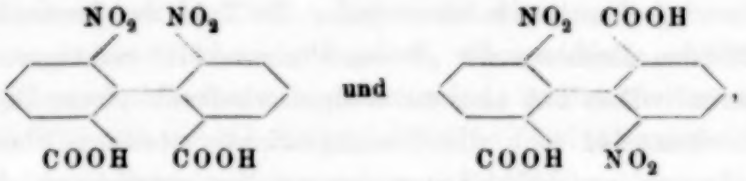
---

* P. N. Gosh, P. C. Mahanti und D. N. Sen Gupta, ZS. f. Phys. 54, 711, 1919.

** In diesem Sinne faßt schon van't Hoff die „freie Drehbarkeit“ auf. van't Hoff, Lage der Atome im Raume, 3. Aufl., S. 15, 1908.

Wenn man also umgekehrt feststellt, daß man die Zahl der Isomeren unter Anwendung dieses Prinzips richtig erhält, so muß man daraus schließen, daß es entweder überhaupt nur eine stabile Gleichgewichtslage gibt, oder aber, daß zwar mehrere stabile Gleichgewichtslagen (im allgemeinen von verschiedener Energie) existieren, die Einstellung des Gleichgewichts zwischen ihnen aber nur so kurze Zeit benötigt, daß eine Trennung verschiedener chemischer Individuen nicht möglich ist. Die Gleichgewichtsverteilung über die verschiedenen Lagen wird dann von der Temperatur abhängen. Sie kann dabei etwa sehr zugunsten einer bestimmten, nämlich der Lage kleinster Energie liegen. Ebenso wird die Zeit, welche die Einstellung dieses Gleichgewichts erfordert, von der Temperatur abhängen und um so rascher erfolgen, je höher die Temperatur ist. So ist es denkbar, daß man bei niedriger Temperatur Moleküle in verschiedenen stabilen Lagen noch chemisch trennen kann, bei höherer Temperatur aber nicht mehr, bzw. daß man nach Temperaturerhöhung die Einstellung des Gleichgewichts verfolgen kann.

Bei der C–C-Einfachbindung sind Fälle, daß man mehr Isomeren beobachtet, als das Prinzip der freien Drehbarkeit voraussehen läßt, und daß man ihre Umwandlung verfolgen kann, nur beobachtet, wo man es mit sogenannter „sterischer Hinderung“ zu tun hat. Das sind solche Fälle, wo man die nicht oder nur langsam erfolgende Einstellung des Gleichgewichts zwischen zwei stabilen Lagen darauf zurückführen kann, daß sie durch hohe Energiemaxima getrennt sind, welche davon herrühren, daß bei der Drehung, welche von einer stabilen Lage zu einer anderen führt, ein Atom sehr nahe an einem anderen vorbei muß. Als Beispiel für einen solchen Fall seien die substituierten Diphensäuren* angeführt. Die rechts- und links-o, o′-Dinitrophensäuren**



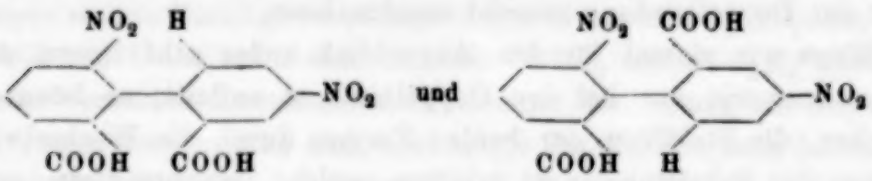
welche optische Antipoden gleichen Energieinhalts sind, wandeln sich nicht ineinander um (razemisieren nicht).

---

* Wir führen als Beispiel den Substituenten NO_2 an; dasselbe Verhalten gilt beispielsweise für CH_3.

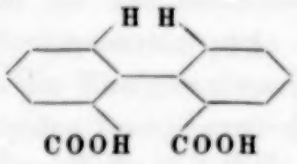
** Hier liegt jeweils der linke Benzolring mit seinen Substituenten in der Zeichenebene, der rechte senkrecht zur Zeichenebene; am rechten Benzolring soll ein ausgezogener Valenzstrich andeuten, daß der betreffende Substituent vor, ein punktierter hinter der Zeichenebene liegt.

Die rechts- und links-o, p'-Dinitrophensäuren



razemisieren langsam (aus der Temperaturabhängigkeit der Razemisierungsgeschwindigkeit hat man die „Aktivierungsenergie" zu 26 cal/Mol bestimmt*).

Von der Diphensäure



selbst ist nur eine — optisch inaktive — Verbindung bekannt, d. h. man hat anzunehmen, daß die Umwandlung der beiden Formen ineinander so rasch erfolgt, daß man sie nicht chemisch trennen kann.

Dieses Verhalten findet zwanglos seine Erklärung darin, daß die Substituenten, deren Lagen zu den Benzolkernen als nahe fest vorgegeben anzusehen sein dürften, um so schwerer aneinander vorbei können, je größer ihre Raumbeanspruchung ist.

Eine solche Stabilität der Einfachbindung gegen Verdrehung ist aber, wie gesagt, stets nur dann gefunden, wenn sie durch eine solche sterische Hinderung gedeutet werden kann.

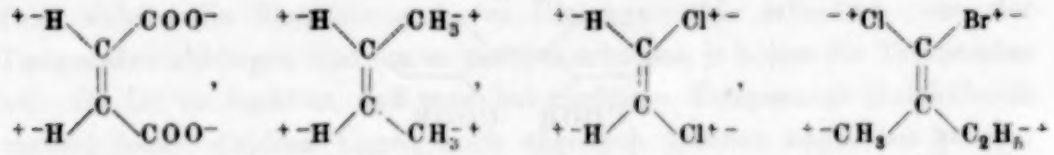
Im Gegensatz hierzu findet man im Falle der C=C-Doppelbindung, man kann wohl sagen immer, und im Falle der C=N-Doppelbindung in vielen Fällen zwei verschiedene Lagen der Substituenten in einer Ebene, die sich durch eine relative Verdrehung von 180° um die C=C-Achse zur Deckung bringen lassen. Es kommt auch — wie aus dem Fehlen optischer Aktivität folgt — nie vor, daß die durch ein C-Atom und seine Substituenten bestimmte Ebene auf der durch das andere C-Atom und seine Substituenten bestimmten Ebene senkrecht steht.

Alle angeführten Tatsachen weisen darauf hin, daß für dies besondere Verhalten die Doppebindung verantwortlich zu machen ist. Bevor wir auf die quantentheoretische Deutung dieses eigentümlichen Verhaltens der Doppelbindung eingehen, wollen wir noch einige Argumente anführen, welche schließen lassen, daß die Erklärung für die chemischen Tatsachen —

* R. Kuhn und O. Albrecht, Ann. d. Chem. **455**, 272, 1927; **458**, 221, 1927; bei der o, p, p'-Trinitrodiphensäure beträgt die Aktivierungsenergie 22,4 cal/Mol.

in Übereinstimmung mit den Vorstellungen der Chemiker — nur in der Natur der Doppelbindung gesucht werden kann.

Wenn wir einmal für den Augenblick außer acht lassen, daß die cis-trans-Isomerie nur bei der Doppelbindung auftritt, so könnten wir versuchen, die Stabilität der beiden Formen durch die Wechselwirkung zwischen den Substituenten zu erklären, welche zwischen diesen vermöge ihres elektrischen Aufbaues (Ladungen, Dipolmomente, Polarisierbarkeiten) bestehen werden. Ein solcher Deutungsversuch führt aber sofort zu Widersprüchen mit der Erfahrung. Betrachten wir z. B. die vier Verbindungen



(1) (2) (3) (4)

und ihre Isomeren. Bei der ersten von ihnen handelt es sich um ein zweifach negativ geladenes Ion, das ebenso wie die anderen neutralen Verbindungen als in beiden Formen beständig bekannt ist*. Bei den übrigen drei Verbindungen wissen wir, daß die Gruppen C–H, $C–CH_3$, $C–C_2H_5$ einen Dipol tragen, dessen positives Ende nach außen gerichtet ist, daß hingegen die Gruppen C–Cl, C–Br einen Dipol tragen, dessen negatives Ende nach außen gerichtet ist. Wir haben dies in den Formeln durch beigesetzte + - und — -Zeichen angedeutet. Wenn wir zunächst nur auf die Wechselwirkungen zwischen den Ladungen bzw. Dipolen Rücksicht nehmen, so sieht man sofort, daß im ersten Falle wegen der Abstoßung zwischen den beiden negativ geladenen COO-Gruppen und den mit den beiden CH_3-Gruppen verbundenen Dipolen nur die trans-Stellung einer stabilen Gleichgewichtslage gegenüber einer Drehung um die C=C-Achse entsprechen kann, während zur cis-Stellung ein Energiemaximum gehören muß. Im zweiten Falle ist wegen der Abstoßungen zwischen den Dipolen weder die trans- noch die cis-Stellung eine stabile Gleichgewichtslage, sondern beide Stellungen entsprechen einer instabilen Gleichgewichtslage mit je einem Energiemaximum. Stabile Gleichgewichtslagen sind zwei Stellungen, in welchen die Ebenen der Substituenten einen Winkel miteinander bilden, die Anordnung also nicht eben ist. Im dritten Falle ist wie im ersten nur die trans-Stellung stabil, die cis-Stellung

* Sowohl Dinatriummaleinat als Dinatriumfumarat haben meßbare 2-te Dissoziationskonstanten.

entspricht einem Energiemaximum. Im vierten Falle sind beide ebenen Stellungen stabile Gleichgewichtslagen: es sind nämlich die Dipolmomente von C–Cl und C–Br unter sich und von C–CH_3 und C–C_2H_5 unter sich nicht sehr verschieden voneinander. Bei einer Verdrehung aus den beiden ebenen Lagen werden nun sich anziehende Dipole, die nahe beieinander sind, voneinander entfernt (entweder C–Cl und C–CH_3, C–Br und C–C_2H_5 oder C–Br und C–CH_3, C–Cl und C–C_2H_5), sich anziehende Dipole, die weit voneinander entfernt sind, einander genähert (entweder C–Cl und C–C_2H_5, C–Br und C–CH_3 oder C–Br und C–C_2H_5, C–Cl und C–CH_3). Da die an ein und demselben C-Atome gebundenen Substituenten in ihren Dipolmomenten nicht sehr verschieden sind, so überwiegt in beiden Fällen der Energieaufwand zur Entfernung in trans-Stellung befindlicher Dipole den Energiegewinn, der mit der Annäherung der entfernteren, in cis-Stellung befindlichen Dipole aneinander verknüpft ist, und deshalb sind beide ebenen Anordnungen stabile Gleichgewichtslagen. Es läßt sich auch leicht zeigen, daß es weiter keine gegen Verdrehung um die C=C-Achse stabilen Gleichgewichtslagen gibt.

Aus den bekannten, den einzelnen Gruppen zuzuschreibenden Dipolmomenten, sowie den annähernd bekannten Abständen der Gruppen kann man die Energien, welche den Dipolwirkungen entsprechen, abschätzen. Man findet dann beispielsweise beim Dichloräthylen [Fall (3)] den Energieunterschied zwischen der stabilen trans- und der instabilen cis-Stellung von der Größenordnung 1800 cal/Mol; und im Falle der Verbindung (4) die stabile cis- und die ebenfalls stabile trans-Stellung von nahe gleicher Energie; für die sie trennenden Energiemaxima, welche nahe der zueinander senkrechten Stellung der Ebenen der Substituenten entsprechen, findet man die Größenordnung von 300 bis 400 cal/Mol.

Berücksichtigt man neben den Dipolwirkungen die Polarisierbarkeiten der Substituenten, so ändert sich an dem Energieverlauf nichts Wesentliches. Denn man kann aus den von den Refraktionsäquivalenten bekannten Polarisierbarkeiten und den Dipolmomenten der Gruppen und ihren Abständen abschätzen, daß die Polarisationskräfte kleiner als die reinen Dipolwirkungen sein werden. So wird durch Berücksichtigung der Polarisierbarkeit im Falle des Dichloräthylens das Maximum für die cis-Stellung etwas erniedrigt, und im Falle der Verbindung (4) die beiden Minima vertieft. (Größenordnung der Änderungen etwa 500 bzw. 300 cal).

Man findet also in dieser Weise, daß erstens die Existenz zweier stabiler Gleichgewichtslagen ebener Anordnung nur bei besonderer Natur der Substituenten vorkommen kann. Und zweitens zeigen diese Über-

legungen, wenn auch natürlich die berechneten Energiewerte ziemlich falsch sein können (da es für so kleine Abstände nicht mehr erlaubt ist, die Energien mit Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten in bestimmten Punkten zu berechnen), daß in den Fällen, wo man ein Minimum für cis- und trans-Stellung erhält, die beide Stellungen trennenden Energiemaxima wohl kaum groß genug sein können, um eine Beständigkeit der beiden Formen schon bei gewöhnlicher Temperatur (mittlere Energie der Temperaturbewegung etwa 580 cal) zu gewährleisten.

Man könnte nun noch versuchen, die Stabilität beider Stellungen auf die große Polarisierbarkeit der Doppelbindung selbst zurückzuführen, und würde, wenn dies gelänge, gleich die Erklärung dafür haben, warum die Beständigkeit beider Formen wohl bei der Doppel-, nicht aber bei der Einfachbindung auftritt. (Man schreibt der C–C-Einfachbindung ein Refraktionsäquivalent von etwa 1,21, der C=C-Doppelbindung ein solches von etwa 4,15 zu.*)

Man übersieht aber leicht, daß auch die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Doppelbindung nicht in allen Fällen eine Stabilisierung von cis- und trans-Stellung bewirken kann, und kann auch abschätzen, daß in Fällen, wo sie es tut, die Energiemaxima zu niedrig sein dürften, um eine Beständigkeit der energiereicheren Form zu gewährleisten.

Ersetzt man nämlich die polarisierbare Doppelbindung durch eine kleine polarisierbare Kugel in der Mitte zwischen den beiden C-Atomen, so sieht man z. B. im Falle (2) sofort, daß sie auf die Energie der trans-Stellung keinen Einfluß hat, da für diese das Feld der Substituenten an dieser Stelle verschwindet. Hingegen erniedrigt sie die Energie für Stellungen, bei welchen die Ebenen der Substituenten einen Winkel miteinander bilden, da für diese das Feld der Substituenten an der Stelle der Kugel nicht verschwindet. Es bleibt also die trans-Stellung eine Stellung maximaler Energie. Im Falle (3) ist allerdings das Feld an der Stelle zwischen den beiden C-Atomen am größten für die cis-Stellung und Null für die trans-Stellung; und es kann, wie eine Abschätzung zeigt, die Polarisierbarkeit der Doppelbindung ausreichen, um die cis-Stellung sogar zur stabilen Lage tiefster Energie zu machen. Dann wird aber gleichzeitig die Energiedifferenz zwischen der trans-Stellung und den cis- und trans-Stellung trennenden Energiemaxima gegenüber ihrem Wert ohne Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Doppelbindung sehr stark

* K. Fajans u. C. A. Knorr, Chem. Ber. **59**, 256, 1926.

verringert, so daß man dann nicht erwarten kann, daß die trans-Form beständig ist. Beim Fall (1) ist die Sache ähnlich; beim Fall (4) ändert sich durch die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Doppelbindung nichts Wesentliches.

Alles in allem zeigen diese Überlegungen, daß es als ausgeschlossen gelten kann, eine Erklärung der Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung auf klassischer Grundlage für die wirkenden Kräfte zu verstehen. Ein weiteres Argument dafür, daß man den Grund für dieses Verhalten der Doppelbindung in der quantentheoretisch zu behandelnden Elektronenstruktur der Doppelbindung zu suchen haben wird, bildet die Tatsache der Isomerenumwandlung unter dem Einfluß von ultraviolettem Licht.

II. Teil.

Quantentheorie der Doppelbindung.

A. Die Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls. Zur quantentheoretischen Behandlung des Problems gehen wir am besten vom Äthylen C_2H_4 aus und beachten die Tatsache, daß wir uns das Äthylenmolekül in das Sauerstoffmolekül dadurch übergeführt denken können, daß wir jeweils die beiden an einem C-Atom gebundenen Wasserstoffkerne mit dem Kohlenstoffkern zu einem Sauerstoffkern vereinigen. Denn das Sauerstoffatom hat zwei Kernladungen mehr als der Kohlenstoff. Wir betrachten daher zunächst das Sauerstoffmolekül und denken uns daraus später das Äthylen entstanden, indem wir umgekehrt uns aus den O-Kernen je zwei H-Kerne abgetrennt denken.

Die Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls ist bereits von Lennard-Jones* behandelt worden; wir wollen aber trotzdem darauf etwas näher eingehen, weil uns das nachher die Behandlung des Äthylens wesentlich erleichtern wird.

Nach Lennard-Jones hat das O_2-Molekül im Grundzustand folgende Elektronenanordnung:

$$(1s)^2\,(1s)^2\,(2s)^2\,(2s)^2\,(2p_+)^2\,(2p_-)^2\,(2p\sigma)^2\,\{2p\pi_+, 2p\pi_-\} \qquad (1)$$

Die hierbei von Lennard-Jones benutzte Bezeichnungsweise für die Elektronenzustände weicht von der sonst bisher üblichen, von Hund und Mulliken eingeführten ab; sie erscheint indessen für die Zwecke der

* J. E. Lennard-Jones, (Meeting at Bristol, September 1929.) Trans. Farad. Soc. **25**, 668, Nov. 1929 (Nr. 102).

Behandlung der Elektronenstruktur von zweiatomigen Molekülen mit einer größeren Anzahl von Elektronen zweckmäßiger als jene. Während die Hund-Mullikensche Bezeichnungsweise für die Elektronenzustände in einem zweiatomigen Molekül erkennen läßt, in welche Zustände sie nach Aufhebung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen beim Zusammenführen der beiden Kerne in einen einzigen übergehen, läßt sich aus der Lennard-Jonesschen Bezeichnungsweise ablesen, in welche Zustände die Elektronenzustände beim Auseinanderführen der Kerne übergehen.

Die Ziffer gibt dabei die Hauptquantenzahl, die Buchstaben s, p die Impulsquantenzahl l des Atomzustandes an, in welchen der Zustand nach Auseinanderführen der Kerne übergeht (s bedeutet wie immer $l = 0$; p bedeutet $l = 1$ usw.). Die dreifache Entartung des p-Zustandes in bezug auf eine beliebige Achse wird durch die Indizes 0, +, — angedeutet, entsprechend den Werten 0, $\pm$ 1, welche die Komponente des Impulsmomentes bei Einwirkung eines magnetischen Feldes in dessen Richtung annehmen kann. Die beiden p_0-Zustände der getrennten Atome sind hier zu zwei $2p\sigma$-Molekülzuständen vereinigt. σ und π bedeuten in üblicher Weise das Impulsmoment 0, bzw. 1 (in Einheiten $h/2\pi$), welches dem Zustand nach Aufhebung der Wechselwirkung zwischen den Elektronen um die Kernverbindungslinie zukommt. π_+ und π_- deutet wieder die (zweifache) Entartung an, welche davon herrührt, daß Spiegelungssymmetrie in bezug auf eine beliebige Ebene durch die Kernverbindungslinie besteht. Diese Entartung entspricht den beiden möglichen Richtungen des Impulsmomentes um die Kernverbindungslinie. Diejenigen Zustände, für welche kein griechischer Buchstabe hingeschrieben ist, sind nach Lennard-Jones zweckmäßig nicht beiden Atomen gemeinsam, sondern einem der beiden Atome zuzuschreiben. So bedeutet z. B. $(2s)^2\,(2s)^2$, daß in jedem der beiden O-Atome der $2s$-Zustand doppelt besetzt ist.

Die geschweifte Klammer, in welche die beiden Zustände $2p\pi_+$, $2p\pi_-$ gesetzt sind, bedeutet, daß wegen der Entartung des $2p\pi$-Zustandes für einen zweifach besetzten $2p\pi$-Zustand quantenmechanische Resonanz auftritt. Wir kommen hierauf noch zurück.

Was sich für uns an dieser Elektronenstruktur als wesentlich erweisen wird, ist die Tatsache, daß zwei Eelektronen sich in je einem π-Zustand befinden, und zwar in je einem π-Zustand, dessen Eigenfunktion in bezug auf die Mittelebene der Kerne (Ebene senkrecht zur Kernverbindungslinie durch deren Mittelpunkt) gerade ist. Es gehören näm-

lich zu jedem Term, welcher bei Auseinanderführen der Kerne entsteht, hier zwei Molekülterme. Die zu einem von diesen gehörige Eigenfunktion hat ebenso viele Knoten wie die Eigenfunktion des Atomterms, in welchen er übergeht, sie ist deshalb gerade in bezug auf die Mittelebene der Kerne. Die zu dem zweiten Term gehörige Eigenfunktion hat außerdem noch eine Knotenebene in der Mittelebene. Der zweite Term liegt deshalb nach einem bekannten allgemeinen Satze höher als der erste. Beide Terme werden nach Lennard-Jones in der Bezeichnung dadurch unterschieden, daß der Term mit dem Knoten in der Mittelebene durch einen zugefügten Strich bezeichnet wird.

Bei der angegebenen Elektronenstruktur sind die beiden $2p\sigma$-Elektronen als gewöhnliche Valenzelektronen anzusehen. Da beide Elektronen im gleichen Zustand sind, ihre Eigenfunktion also symmetrisch in den Koordinaten der beiden Elektronen ist, so muß ihre gesamte Eigenfunktion nach dem Pauliprinzip antisymmetrisch im Spin sein. (Die Elektronen müssen „entgegengesetzte Spinrichtung“ haben.) Die beiden $2p\sigma$-Elektronen entsprechen also einer gewöhnlichen „Spinvalenz“ im Sinne von Heitler und London.

Anders liegen die Verhältnisse für die beiden $2p\pi$-Elektronen. Wenn wir zunächst nur ein $2p\pi$-Elektron (Index 1) haben, so ist sein Zustand zweifach entartet. (Der Anwesenheit der übrigen Elektronen wird durch eine rotationssymmetrische Abschirmung der Kerne Rechnung getragen.) Führen wir Zylinderkoordinaten r, z, φ um die Kernverbindungslinie mit dem Nullpunkt in der Mitte der Kernverbindungslinie ein, so sind zwei linear unabhängige zu dem Zustand gehörige Eigenfunktionen

$$\psi(r_1, z_1)\, e^{+i\varphi_1} \text{ und } \psi(r_1, z_1)\, e^{-i\varphi_1}.$$

Dabei folgt diese Form der Eigenfunktionen daraus, daß die potentielle Energie des Elektrons nicht vom Azimut um die Achse abhängt, und sich daher die Koordinate φ in der Schrödingergleichung abseparieren läßt. Dann gehören die Funktionen $e^{+i\varphi_1}$ und $e^{-i\varphi_1}$ zum Impulsmoment 1. Da wir es ferner mit einem Zustand zu tun haben, dessen Eigenfunktion keinen Knoten in der Mittelebene hat, so ist

$$\psi(r_1, z_1) = \psi(r_1, -z_1).$$

Fügen wir nun ein zweites $2p\pi$-Elektron hinzu, aber denken wir uns zunächst noch keine Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen bestehend, dann sind $\psi(r_2, z_2)\, e^{\pm i\varphi_2}$ zwei unabhängige Eigenfunktionen für das zweite Elektron, wo ψ dieselbe Funktion wie für das erste Elektron

ist. Die linear unabhängigen Eigenfunktionen im Konfigurationsraum der beiden Elektronen erhalten wir dann durch Multiplikation zu:

$$\psi(r_1, z_1)\,\psi(r_2, z_2) \begin{cases} e^{i(\varphi_1+\varphi_2)} \\ e^{i(\varphi_1-\varphi_2)} \\ e^{-i(\varphi_1+\varphi_2)} \\ e^{-i(\varphi_1-\varphi_2)} \end{cases}$$

Dabei ist bei Fehlen einer Wechselwirkung zwischen den Elektronen jede Linearkombination dieser vier Funktionen eine Lösung der Schrödingergleichung, und alle gehören zum selben Eigenwert, welcher gleich dem doppelten des Eigenwertes für ein Elektron ist.

Führen wir jetzt die Wechselwirkung zwischen den beiden Elektronen ein, so wird dieser vierfache Eigenwert aufgespalten, und zwar, wie wir sehen werden, in zwei einfache und einen zweifachen Eigenwert. Die Eigenwerte bestimmen sich in erster Näherung in bekannter Weise als Eigenwerte eines Hauptachsenproblems und die zugehörigen Eigenfunktionen in nullter Näherung als die zugehörigen Eigenvektoren.

Man erhält so in nullter Näherung die in (1) und (2) symmetrischen bzw. antisymmetrischen Linearkombinationen jener vier Produkte als Eigenfunktionen (die von φ_1, φ_2 abhängigen Funktionen sind auf 1 normiert; $\psi(r_1, z_1)$, $\psi r_2, z_2)$ nehmen wir als auf 1 normiert an):

$$\psi(r_1, z_1)\,\psi(r_2, z_2) \begin{cases} \dfrac{1}{\pi\sqrt{2}}\cos(\varphi_1-\varphi_2) & \left\{ \begin{array}{c} {}^1\Sigma \text{ [symmetrisch in (1) u.} \\ \text{(2); diamagnetisch]} \end{array} \right. \\ \left.\begin{array}{l} \dfrac{1}{2\pi}\,e^{+i(\varphi_1+\varphi_2)} \\ \dfrac{1}{2\pi}\,e^{-i(\varphi_1+\varphi_2)} \end{array}\right\} & \begin{array}{c} \text{entartet } {}^1\Delta \text{ [symmetrisch} \\ \text{in (1) u. (2); paramagne-} \\ \text{tisch infolge von Bahn-} \\ \text{impuls]} \end{array} \\ \dfrac{1}{\pi\sqrt{2}}\sin(\varphi_1-\varphi_2) & \left\{ \begin{array}{c} {}^3\Sigma \text{ [antisymmetrisch in} \\ \text{(1) u. (2); paramagnetisch} \\ \text{infolge von Spin.]} \end{array} \right. \end{cases} \tag{2}$$

Zu ihnen gehört jeweils in erster Näherung die Energieaufspaltung:

$$\varepsilon = \frac{1}{2}\int\int \frac{e^2}{r_{12}}\,\psi\,\psi^*\,d\tau_1\,d\tau_2. \tag{3}$$

Hierin sind e^2/r_{12} die Störungsenergie, ψ die ganze Eigenfunktion, ψ^* ihr konjugiert Komplexes, $d\tau_1 = r_1\,dr_1\,dz_1\,d\varphi_1$, $d\tau_2 = r_2\,dr_2\,dz_2\,d\varphi_2$ die Volumenelemente, welche zu den Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons gehören. Diese Energieaufspaltungen erster Näherung können bekanntlich als die elektrostatische Energie derjenigen statistischen

Ladungsverteilungen der beiden Elektronen gedeutet werden, welche zu den Eigenfunktionen nullter Näherung gehören. Denn es stellt $\psi\,\psi^* d\tau_1 d\tau_2$ die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß die beiden Elektronen sich in den Volumenelementen $d\tau_1$ und $d\tau_2$ befinden, $e^2/r_{12}\psi\,\psi^* d\tau_1 d\tau_2$ (r_{12} Abstand der beiden Volumenelemente) also die potentielle Energie der in $d\tau_1$, $d\tau_2$ enthaltenen statistischen Ladungen aufeinander. Da bei der Integration jedes Paar von Volumenelementen zweimal gerechnet wird, tritt noch der Faktor $^1/_2$ hinzu.

Hieraus kann man die relative Lage der Energiewerte in erster Näherung übersehen. Bevor wir diese diskutieren, betrachten wir den Charakter der Terme, ihre Multiplizität und ihre magnetischen Eigenschaften; wir haben diese gleich zu den Eigenfunktionen hinzugeschrieben.

Die erste Eigenfunktion mit dem Faktor $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ ist symmetrisch in den Koordinaten der Elektronen, da sowohl $\cos(\varphi_1 - \varphi_2)$ als $\psi(r_1, z_1)\cdot\psi(r_2, z_2)$ bei Vertauschung von 1 und 2 sich nicht ändert. Sie ist also nach dem Pauliprinzip antisymmetrisch im Spin, d. h., da es nur eine im Spin antisymmetrische Funktion gibt, ist der zugehörige Term ein Singulett. Der Term ist ferner ein Σ-Term, d. h. das resultierende Impulsmoment um die Kernverbindungslinie ist Null (φ_1 und φ_2 haben den gleichen Faktor 1, aber verschiedenes Vorzeichen). Der Zustand ist also diamagnetisch, da weder ein resultierendes „Bahnimpulsmoment" noch ein resultierendes Spinmoment existiert.

Die vierte Eigenfunktion mit dem Faktor $\sin(\varphi_1 - \varphi_2)$ ist antisymmetrisch in den Koordinaten, denn sie ändert bei Vertauschung von (1) und (2) ihr Vorzeichen; sie muß also nach dem Pauliprinzip symmetrisch im Spin sein. Da es drei linear unabhängige in den Spinkoordinaten zweier Elektronen symmetrische Spin-Eigenfunktionen gibt, ist der Term ein Triplett. Er ist ferner ein Σ-Term, da das resultierende „Bahnimpulsmoment" Null ist (φ_1 und φ_2 haben entgegengesetztes Vorzeichen). Der Zustand ist paramagnetisch; das resultierende Bahnimpulsmoment verschwindet zwar, aber da die Eigenfunktion symmetrisch im Spin ist, ist ein resultierendes Spinmoment vorhanden (die „Spinvektoren sind gleichgerichtet").

Die beiden Funktionen mit den Faktoren $e^{\pm i(\varphi_1 + \varphi_2)}$ gehören zum selben Energiewert; diese zweifache Entartung besteht nicht nur in erster Näherung, sondern streng. Der Grund hierfür ist, daß die Schrödingergleichung bei einer Spiegelung an einer Ebene durch die Kerne sich nicht ändert. Dieser Spiegelung entspricht aber eine Vertauschung von φ_1 und φ_2 mit $-\varphi_1$ und $-\varphi_2$. Da die beiden Eigenfunktionen symmetrisch in

den Koordinaten der beiden Elektronen sind, müssen sie antisymmetrisch im Spin sein; der Term ist also ein Singulett. Er ist ferner ein Δ-Term, da die „Bahnimpulsmomente" beider Elektronen gleichgerichtet sind, das resultierende „Bahnimpulsmoment" also Zwei ist. Der Zustand ist paramagnetisch, da ein Impulsmoment um die Kernverbindungslinie existiert.

Wir bemerken noch, daß alle diese Terme nicht miteinander kombinieren. Denn es gelten die Auswahlregeln†: Erstens darf sich bei einem Übergang das resultierende Spinmoment nicht ändern; das verbietet den Übergang zwischen $^3\Sigma$ und $^1\Sigma$, $^1\Delta$. Zweitens kann sich das resultierende „Bahnimpulsmoment" um die Kernverbindungslinie nur um 0 ± 1 ändern; das verbietet den Übergang zwischen $^1\Sigma$ und $^1\Delta$.

Die relative Lage der Terme übersieht man folgendermaßen: Für den $^1\Sigma$-Term ist das Störungsintegral (3) größer als für den $^3\Sigma$-Term Denn beim $^1\Sigma$-Term wird $\psi\psi^* \sim \cos^2(\varphi_1 - \varphi_2)$ dort groß, wo e^2/r_{12} groß ist (nämlich für kleine $|\varphi_1 - \varphi_2|$); beim $^3\Sigma$-Term hingegen ist $\psi\psi^* \sim \sin^2(\varphi_1 - \varphi_2)$ dort klein, wo e^2/r_{12} groß ist††. Es liegt also der $^1\Sigma$-Term höher als der $^3\Sigma$-Term. Der $^1\Delta$-Term liegt nun zwischen beiden, und zwar in erster Näherung in der Mitte zwischen ihnen. Das zeigt man am einfachsten folgendermaßen: Da der $^1\Delta$-Term entartet ist, so kann man zur Berechnung der Energiestörung irgendeine normierte Linearkombination der beiden zugehörigen Eigenfunktionen

$$\psi(r_1, z_1)\,\psi(r_2, z_2)\,\frac{e^{\pm i(\varphi_1+\varphi_2)}}{2\pi}$$

benutzen. Wählen wir etwa die Funktion

$$\psi(r_1, z_1)\,\psi(r_2, z_2)\,\frac{e^{+i(\varphi_1+\varphi_2)}}{2\pi}$$

selbst, so haben wir für die Energiestörung $\varepsilon_{1\Delta}$ erster Näherung des $^1\Delta$-Terms. [Wir schreiben der Kürze halber (1) für (r_1, z_1) und (2) für (r_2, z_2)]:

$$\varepsilon_{1\Delta} = \frac{1}{2}\,\frac{1}{2\pi^2}\,\frac{1}{2}\iint \frac{e^2}{r_{12}}\,\psi^2(1)\,\psi^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \tag{3a}$$

Andererseits sind die Energiestörungen $\varepsilon_{1\Sigma}$, $\varepsilon_{3\Sigma}$ für die beiden Terme $^1\Sigma$, $^3\Sigma$ bezüglich:

$$\varepsilon_{1\Sigma} = \frac{1}{2\pi^2}\,\frac{1}{2}\iint \frac{e^2}{r_{12}}\,\psi^2(1)\,\psi^2(2)\cos^2(\varphi_1 - \varphi_2)\,d\tau_1\,d\tau_2 \tag{3b}$$

† S. z. B. E. Wigner u. E. E. Witmer, ZS. f. Phys. **51**, 872, 1928.

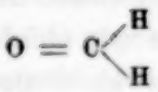
†† Diese hier der Kürze halber gegebene Begründung ist nicht streng. Man beweist die Behauptung aber unschwer durch Diskussion der in (3b) und (3c) gegebenen Ausdrücke für die Störungsintegrale.

und
$$\varepsilon_{3\Sigma} = \frac{1}{2\pi^2}\frac{1}{2}\iint \frac{e^2}{r_{12}}\psi^2(1)\,\psi^2(2)\sin^2(\varphi_1-\varphi_2)\,d\tau_1\,d\tau_2. \qquad (3c)$$

Aus (3b) und (3c) folgt durch Addition und Vergleich mit (3a):
$$\varepsilon_{1\Sigma}+\varepsilon_{3\Sigma} = \frac{1}{2\pi^2}\frac{1}{2}\iint \frac{e^2}{r_{12}}\psi^2(1)\,\psi^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2 = 2\varepsilon_{1\Delta};\ \varepsilon_{1\Delta} = \tfrac{1}{2}(\varepsilon_{1\Sigma}+\varepsilon_{3\Sigma}).$$

Der Grundzustand des Sauerstoffmoleküls ist also hiernach ein paramagnetischer $^3\Sigma$-Zustand. Die Bindung durch die beiden π-Elektronen mit entgegengesetztem „Bahnimpulsmoment", aber „gleichgerichtetem" Spinmoment kann man mit Heitler* als „Impulsvalenz" (l-Valenz) auffassen.

B. Die Elektronenstruktur des Formaldehyds und Äthylens. Um nun vom Sauerstoff zum Äthylen zu kommen, denken wir uns zunächst von einem der Sauerstoffkerne zwei positive Elementarladungen (H-Kerne) aus der Verbindungslinie O–O herausgeführt, so daß wir zunächst das Formaldehyd erhalten. Dann zeichnen in der Anordnung



der C-Kern und die beiden H-Kerne eine Ebene aus; wir wollen nun zunächst die beiden H-Kerne so führen, daß auch der O-Kern in dieser Ebene liegt**. Wir wollen aber zunächst nicht voraussetzen, daß die beiden H-Kerne symmetrisch zur O–C-Verbindungslinie liegen.

Dann wird durch die Aufteilung des O-Kernes die Elektronenkonfiguration geändert. Vier Elektronenzustände, welche vorher dem O-Atom zugeschrieben waren, können jetzt den zwei Bindungen C–H zugeschrieben werden. Hierzu stehen diejenigen Zustände zur Verfügung, welche vorher als $2s$-, $2s$-, $2p_+$-, $2p_-$-Zustände des O-Atoms bezeichnet waren. Für die O=C-Bindung stehen dann noch vier Elektronenzustände zur Verfügung; nämlich diejenigen Zustände, welche beim Herausführen der beiden H-Kerne aus dem O-Kern aus den zwei $2s\sigma$- bzw. $2p\pi$-Zuständen hervorgehen.

Da jetzt eine Rotationssymmetrie um die O–C-Achse nicht mehr besteht, und infolgedessen kein Impulsintegral mehr existiert, hat es aber keinen Sinn mehr, von σ- und π-Zuständen zu sprechen. Wir können aber die aus einem σ- und π-Zustand durch die Kernaufteilung entstandenen Zustände untersuchen, indem wir die Wirkung der Aufteilung als Störung der σ- und π-Zustände ansehen. Dabei berücksichtigen wir die Wirkung der Kernaufteilung für die π-Zustände vor der Wechselwirkung der in

* W. Heitler, Naturwiss. **17**, 546, 1929; Phys. ZS. **30**, 713, 1929.

** Die Begründung dafür, die H-Kerne gerade so zu führen, geben wir später.

ihnen befindlichen Elektronen, entsprechend der Tatsache, daß auch schon für ein einzelnes π-Elektron durch die Kernaufteilung der Energiewert und die zugehörigen Eigenfunktionen wesentlich geändert werden*.

Für einen σ-Zustand, welcher einfach ist, wird diese Störung eine Termverschiebung und ferner eine Änderung der Eigenfunktion in dem Sinne hervorrufen, daß die Eigenfunktion und die zugehörige Ladungsverteilung nicht mehr axialsymmetrisch ist, sondern symmetrisch zur Ebene der Kerne verzerrt wird. Der so entstandene Zustand, welchen wir durch $[\sigma]$ bezeichnen wollen, hat ebenso wie der Zustand σ, aus dem er hervorgegangen ist, eine Eigenfunktion ohne Knoten. Die beiden σ-Elektronen werden auch unter der Einwirkung der Störung in einem Zustand sein, welcher symmetrisch in den Koordinaten der beiden Elektronen und antisymmetrisch in ihrem Spin ist. Für die σ-Elektronen tritt also unter Einwirkung der Störung nur eine „Polarisation" ein, die auch ihr klassisches Analogon hat. Diese Verzerrung der Ladungsverteilung der σ-Elektronen wird für ein π-Elektron eine zur Ebene der Kerne symmetrische Änderung der Abschirmung bedeuten, die wir nicht weiter zu diskutieren brauchen.

Für einen π-Zustand, der ohne die Störung zweifach entartet ist, wird nun infolge der Tatsache, daß durch die Störung die Axialsymmetrie fortfällt und nur noch Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene der Kerne besteht, die Entartung aufgehoben. Diese Wirkung der Störung hat kein Analogon in der klassischen Theorie. Da die Störungsenergie symmetrisch zur Ebene der Kerne ist, so muß nämlich jede Eigenfunktion entweder gerade oder ungerade in bezug auf diese Ebene ($\varphi = 0$) sein (weil in der Schrödingergleichung nur der zweite Differentialquotient nach φ vorkommt). Sehen wir zunächst die Störung durch die Kernaufteilung als klein an, und sind

$$\psi(r, z)\frac{e^{\pm i\varphi}}{\sqrt{2\pi}}$$

die zum π-Zustand des ungestörten Systems gehörigen Eigenfunktionen, so müssen die Eigenfunktionen in nullter Näherung die daraus zu bildenden Linearkombinationen sein, welche jene Symmetriebedingungen erfüllen. Das sind aber die Funktionen:

$$\psi(r, z)\frac{\cos\varphi}{\sqrt{\pi}} \text{ und } \psi(r, z)\frac{\sin\varphi}{\sqrt{\pi}}. \qquad (4)$$

* Von vornherein kann man allerdings nicht mit Sicherheit sagen, ob die Reihenfolge, in der wir hier Störung durch die H-Atome und Wechselwirkung der π-Elektronen einführen, berechtigt ist. Wir werden indessen nachträglich aus dem Diamagnetismus der Formaldehydderivate schließen können, daß die hier eingeführte Reihenfolge die dem Problem angemessene ist (siehe S. 451).

(Wir denken uns hierin $\psi\ (r, z)$ auf Eins normiert; $1/\sqrt{\pi}$ sind die Normierungsfaktoren von $\cos\varphi$ und $\sin\varphi$.) Diesen beiden Eigenfunktionen gehören verschiedene Energiewerte zu, der Term wird also infolge der Störung aufgespalten.

Ist $U(r, z, \varphi) = U(r, z, -\varphi)$ die in bezug auf die Ebene der Kerne ($\varphi = 0$) symmetrische Störungsenergie, so werden die zu diesen Eigenfunktionen (4) nullter Näherung gehörigen Eigenwerte gegen den ungestörten Eigenwert in erster Näherung verschoben um:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{2}\frac{1}{\pi}\int U(r, z, \varphi)\,\psi^2(r, z)\cos^2\varphi\, d\tau \\ \text{bzw.}\quad &\frac{1}{2}\frac{1}{\pi}\int U(r, z, \varphi)\,\psi^2(r, z)\sin^2\varphi\, d\tau, \end{aligned}\right\} \tag{4'}$$

wobei $d\tau = r\,dr\,dz\,d\varphi$.

Wenn, wie das tatsächlich der Fall ist, die Störung endlich ist, so werden die Eigenwerte weiter verschoben werden und die zugehörigen Eigenfunktionen nicht mehr durch (4) gegeben sein. Sie werden sich aber an diese Eigenfunktion stetig anschließen. Die Symmetrie der Eigenfunktionen, die sich dann nicht mehr als Produkte einer nur von r, z und einer nur von φ abhängigen Funktion schreiben lassen, muß dabei wegen der Symmetrie der Störungsenergie U zur Ebene $\varphi = 0$ erhalten bleiben; d. h., es muß auch bei endlicher Störung je ein Eigenwert mit einer in φ geraden und einer in φ ungeraden Eigenfunktion vorhanden sein. Wir schreiben für diese Eigenfunktionen, die bei endlicher Störung sich an (4) stetig anschließen:

$$\psi_g(r, z, \varphi) \text{ bzw. } \psi_u(r, z, \varphi), \tag{4a}$$

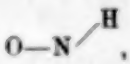
wobei die Indizes g und u den geraden bzw. ungeraden Charakter der Funktion in bezug auf die Ebene $\varphi = 0$ bezeichnen. Dabei hat jede dieser Eigenfunktionen eine Knotenfläche durch die O–C-Verbindungslinie. Für die ungerade Eigenfunktion ist diese Fläche stets die Ebene aller Kerne. Für die gerade Funktion ist sie nur dann eine Ebene, wenn nicht nur Spiegelungssymmetrie in bezug auf die Ebene der Kerne, sondern auch in bezug auf die dazu senkrechte Ebene ($\varphi = \pi$) durch die O–C-Achse besteht; d. h. dann, wenn die beiden H-Kerne symmetrisch zur O–C-Achse liegen. Denn dann muß ψ_g ungerade (und ψ_u gerade) in bezug auf $\varphi = \pi$ sein.

Die zu ψ_g bzw. ψ_u gehörigen Energiewerte bezeichnen wir mit E_g bzw. E_u; die Zustände selbst mit $[\pi]_g$ bzw. $[\pi]_u$, wobei $[\pi]$ andeuten soll, daß wir uns die Zustände zwar aus einem π-Zustand hervorgegangen

denken können, der Bezeichnung π selber aber für diese Zustände insofern keine Bedeutung mehr zukommt, als ein Impulsmoment um die Achse nicht mehr existiert.

Wir diskutieren nunmehr die relative Lage der Energiewerte E_g und E_u. Es erscheint aussichtslos, den Energieunterschied $E_g - E_u$ quantitativ berechnen zu wollen. Wir begnügen uns deshalb mit qualitativen Betrachtungen, die wir noch durch bekannte experimentelle Tatsachen stützen können. Diese Betrachtungen werden uns zu dem Schluß führen, daß $E_u < E_g$ ist, und zwar unabhängig von der Natur der am C-Atom gebundenen Substituenten*.

Betrachten wir zunächst die Verbindung

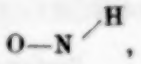


welche wir uns von den beiden π-Elektronen befreit denken. (Sie ist also zweifach positiv geladen.) Wir denken sie uns entstanden durch seitliches Heranführen eines H-Atoms an den Stickstoff. Dann wird erstens durch die Existenz des H-Kernes in der Ebene der drei Kerne ein Überschuß an positiver Ladung sein. Zweitens aber wird in der Nähe dieser Ebene auf der Seite des H-Atoms die meiste negative Ladung sein. Diese Anhäufung negativer Ladung kommt so zustande, daß die für große Entfernung des H-Atoms kugelsymmetrische Ladungsverteilung des H-Atomelektrons und die für große Entfernung axialsymmetrische Ladungsverteilung des N-Atomvalenzelektrons mit zunehmender Annäherung des H-Atoms in die Nähe der N–H-Verbindungslinie zusammengezogen wird. Fügen wir nun ein π-Elektron hinzu, so ist für die Energieaufspaltung $E_g - E_u$ des π-Terms der Verlauf der Störungsenergie U in großer Nähe des N-Kernes wesentlich, wo die Ladungsdichte des π-Elektrons große Werte hat. Dort besteht aber nach dem Obigen in der Nähe der Ebene der Atomkerne auf der Seite des H-Kernes eine Anhäufung negativer Ladung. Das bedeutet aber, daß U dort seine größten Werte hat. Und dies bedingt, daß der Beitrag, welchen die nähere Umgebung des N-Kernes zu den Störungsintegralen (4') liefert, für den geraden Zustand ($\cos\varphi$)

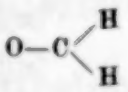
* Es mag bemerkt werden, daß das Resultat, zu welchem wir gelangen werden, nämlich die Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung und die ebene Anordnung der Substituenten, auch dann erhalten würde, wenn unabhängig von der Natur der Substituenten $E_u > E_g$ wäre. Hingegen würde sich weder die Starrheit gegen Verdrehung noch die ebene Anordnung ergeben, wenn es von der Natur der Substituenten abhängen würde, ob $E_u < E_g$ oder $E_u > E_g$ ist.

größere Werte bekommt als für den ungeraden ($\sin\varphi$). Für größere Abstände in der Nähe des H-Kernes wird allerdings die Anwesenheit der in der Ebene der Atomkerne konzentrierten, nur teilweise abgeschirmten positiven Ladung des H-Kernes einen negativen Beitrag zu den Störungsintegralen liefern, der für den geraden Zustand einen größeren Absolutbetrag hat als für den ungeraden. Wegen des starken Abfalls aber, welchen die Ladungsdichte des π-Elektrons mit zunehmendem Abstand vom N-Atom zeigen wird, ist zu erwarten, daß die Beiträge der näheren Umgebung des N-Kernes zu den Störungsintegralen die Beiträge der näheren Umgebung des H-Kernes überwiegen, so daß $E_u < E_g$ wird.

Haben wir es nicht mit



sondern mit



zu tun, so bleibt dieselbe Schlußweise bestehen, um so mehr, als für die ebene Anordnung der H-Kerne nun auf beiden Seiten in der Ebene der Kerne in der Nähe des C-Kernes eine Anhäufung negativer Ladung besteht. Man könnte zunächst zwar vielleicht meinen, daß infolge der Anwesenheit von vier Valenzelektronen der beiden C–H-Bindungen und ihrer Wechselwirkung die Ladungsverteilung in der Nähe des C-Kernes nahe rotationssymmetrisch würde. Das wird aber nicht der Fall sein; denn da die Eigenfunktion (der Koordinaten) in nur je zwei von den vier Valenzelektronen symmetrisch ist, ist es unwahrscheinlich, daß mehr als zwei dieser Elektronen gleichzeitig in der Nähe des C-Kernes sind. Es wird also in diesem Falle eine wesentliche Asymmetrie der Elektronendichte dieser vier Elektronen in der Nähe des C-Atoms existieren, welche ihre Maxima in der Ebene der Kerne hat.

Für die Richtigkeit der hier benutzten, zum Resultat $E_u < E_g$ führenden Schlußweise spricht weiter noch die experimentelle Tatsache, daß die Bildungswärmen und Molekularrefraktionen organischer Verbindungen sich nahe additiv aus Beträgen zusammensetzen lassen, welche man den einzelnen Valenzbindungen zuschreibt. Daraus wird man schließen, daß in erster Näherung der Zustand einer Valenzbindung (hier der Doppelbindung) unabhängig von der Natur der Atome ist, welche an die durch diese bestimmte Valenzbindung verbundenen Atome gebunden sind. Das ist aber im Einklang mit unserer Annahme, daß es für die Termaufspaltung wesentlich auf die Störungsenergie in großer Nähe des N- (bzw. C-) Atoms

ankommt, welche von der Natur der Substituenten relativ wenig abhängen wird, und daß der Beitrag zum Störungsintegral, welcher von der näheren Umgebung des Substituenten (hier des H) herrührt, relativ klein ist. Wäre letzteres nicht der Fall, so könnte man die angenäherte Additivität der Bildungswärmen und Molekularrefraktionen nicht verstehen.

Nunmehr führen wir die Wechselwirkung zwischen den beiden $[\pi]$-Elektronen ein und behandeln diese als Störung.

Berücksichtigen wir zunächst noch nicht die Wechselwirkung, so haben wir folgende möglichen Zustände mit den zugehörigen Energien und Eigenfunktionen der Koordinaten [(1), (2) steht für die Koordinaten des ersten bzw. zweiten Elektrons]:

	Zustand	Energie	Eigenfunktion	
1) Zustand $[\pi]_u$ doppelt besetzt:	$[\pi]_u^2$	$2E_u$	$\psi_u(1)\,\psi_u(2)$	(5a)
2) Zustand $[\pi]_g$ doppelt besetzt:	$[\pi]_g^2$	$2E_g$	$\psi_g(1)\,\psi_g(2)$	(5b)
3) Zustand $[\pi]_u$, $[\pi]_g$ je einfach besetzt:	$[\pi]_u\,[\pi]_g$	E_u+E_g		
jede normierte Linearkombination von			$\psi_u(1)\,\psi_g(2)$	(5c)
und			$\psi_u(2)\,\psi_g(1)$	(5c')

Wegen der Gleichheit der Elektronen besteht Austauschentartung. In den Fällen $[\pi]_u^2$ und $[\pi]_g^2$ liefert Vertauschung der Elektronen nichts Neues, da diese Zustände symmetrisch in den Koordinaten der Elektronen sind. Im Falle $[\pi]_u\,[\pi]_g$ hingegen ist der Zustand ohne Berücksichtigung der Wechselwirkung zweifach entartet.

Führen wir nun die Wechselwirkung zwischen den Elektronen ein, so werden die Energiewerte der Zustände $[\pi]_u^2$ und $[\pi]_g^2$ nur verschoben (erhöht), und die zugehörigen Eigenfunktionen bleiben in nullter Näherung ungeändert. Der Zustand $[\pi]_u\,[\pi_g]$ hingegen wird in zwei Zustände aufgespalten; die zugehörigen Eigenfunktionen nullter Näherung sind die in (1) und (2) symmetrische und antisymmetrische Linearkombination von (5c) und (5c'):

$$\frac{\psi_u(1)\,\psi_g(2) \pm \psi_u(2)\,\psi_g(1)}{\sqrt{2}}, \tag{5d}$$

wobei der Faktor $1/\sqrt{2}$ gilt, wenn wir $\psi_u(1)$, $\psi_g(1)$, $\psi_u(2)$, $\psi_g(2)$ als auf Eins normiert voraussetzen. Wir bezeichnen die beiden Zustände mit $([\pi]_u\,[\pi]_g)_S$ bzw. $([\pi]_u\,[\pi]_g)_A$, wobei die Indizes S und A sich auf den in den Koordinaten der Elektronen symmetrischen bzw. antisymmetrischen Zustand beziehen. [S gehört also zum $+$-, A zum $-$-Zeichen in (5d).]

Die Energiewerte der vier verschiedenen Zustände werden in erster Näherung:

Zustand	Energie	
$[\pi]_u^2$:	$E_{uu} = 2E_u + \varepsilon_{uu}$,	(6a)
$[\pi]_g^2$:	$E_{gg} = 2E_g + \varepsilon_{gg}$,	(6b)
$([\pi]_u[\pi]_g)_S$:	$(E_{ug})_S = E_u + E_g + \varepsilon_{ug} + \varepsilon'_{ug}$,	(6c)
$([\pi]_u[\pi]_g)_A$:	$(E_{ug})_A = E_u + E_g + \varepsilon_{ug} - \varepsilon'_{ug}$.	(6d)

Dabei sind die Wechselwirkungsenergien ε_{uu}, ε_{gg}, $\varepsilon_{ug} + \varepsilon'_{ug}$, $\varepsilon_{ug} - \varepsilon'_{ug}$ erster Näherung die elektrostatischen Energien der zugehörigen Ladungsverteilungen nullter Näherung; sie sind gegeben durch:

$$\varepsilon_{uu} = \frac{e^2}{2}\int\int \frac{1}{r_{12}}\psi_u^2(1)\,\psi_u^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{6a'}$$

$$\varepsilon_{gg} = \frac{e^2}{2}\int\int \frac{1}{r_{12}}\psi_g^2(1)\,\psi_g^2(2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{6b'}$$

$$\varepsilon_{ug} = \frac{1}{2}\frac{e^2}{2}\int\int \frac{1}{r_{12}}[\psi_u^2(1)\,\psi_g^2(2) + \psi_u^2(2)\,\psi_g^2(1)]\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{6c'}$$

$$\varepsilon'_{ug} = \frac{e^2}{2}\int\int \frac{1}{r_{12}}\psi_u(1)\,\psi_u(2)\,\psi_g(1)\,\psi_g(2)\,d\tau_1\,d\tau_2, \tag{6d'}$$

wobei, wie man relativ leicht zeigen kann, auch ε'_{ug} positiv ist.

Die zugehörigen räumlichen Ladungsdichten nullter Näherung erhält man in bekannter Weise* zu:

$$\varrho_{uu} = 2e\,\psi_u^2(r, z, \varphi), \tag{7a}$$

$$\varrho_{gg} = 2e\,\psi_g^2(r, z, \varphi), \tag{7b}$$

$$(\varrho_{ug})_S = (\varrho_{ug})_A = 2e\,\tfrac{1}{2}\{\psi_g^2(r, z, \varphi) + \psi_u^2(r, z, \varphi)\} = \tfrac{1}{2}(\varrho_{uu} + \varrho_{gg}). \tag{7c, d}$$

Die Ladungsdichte ϱ_{uu} des Zustandes $[\pi]_u^2$ ist also Null in der Ebene der Kerne. Diejenige (ϱ_{gg}) des Zustandes $[\pi]_g^2$ ist Null in der Knotenfläche der Funktion ψ_g. Wenn beide H-Kerne symmetrisch zur O–C-Achse liegen, ist diese letztere Fläche die Ebene $\varphi = \pi$. Dann verschwinden ϱ_{uu} in der Ebene der Kerne ($\varphi = 0$), während ϱ_{gg} in dieser Ebene zwei Maxima

* Man hat hierzu zunächst das Quadrat der betreffenden Eigenfunktion bei konstantem r_1, z_1, φ_1 über r_2, z_2, φ_2 zu integrieren und erhält so die Ladungsdichte des Elektrons 1. Ebenso erhält man die Ladungsdichte des Elektrons 2 durch Integration über r_1, z_1, φ_1 bei konstantem r_2, z_2, φ_2. Beide Ausdrücke heben natürlich dasselbe, daher überall der Faktor 2 in (7). Daß die Zustände $([\pi]_u\,[\pi]_g)_S$ und $([\pi]_u\,[\pi]_g)_A$ trotz gleicher Ladungsdichten verschiedene Energien gaben, rührt daher, daß für den symmetrischen Zustand es wahrscheinlicher ist, daß zwei Elektronen nahe beieinander sind als für den antisymmetrischen. Deshalb liegt auch der Energiewert des symmetrischen Zustandes höher als der des antisymmetrischen.

hat; in der Ebene senkrecht zu den Kernen ($\varphi = \pi$) hingegen hat dann ϱ_{uu} zwei Maxima, während ϱ_{gg} verschwindet.

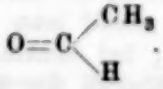
Die Ladungsverteilungen $(\varrho_{ug})_S$, $(\varrho_{ug})_A$ sind gleich und verschwinden nirgends; sie werden nicht sehr stark von einer rotationssymmetrischen Ladungsverteilung abweichen.

Wir interessieren uns vor allem für den Grundzustand, d. h. für den Zustand kleinster Energie. Für diesen kommen nun nach (6) und (6') zunächst nur die Zustände $[\pi]_u^2$ und $([\pi]_u [\pi]_g)_A$ in Betracht. Denn erstens wird $E_{uu} < E_{gg}$ sein, weil die Störungsenergien ε_{uu} und ε_{gg}, wie man aus (6a'), (6b') ersieht, nicht sehr verschieden voneinander sein werden und schon für die Energiewerte nullter Näherung die negative Energiedifferenz $2(E_u - E_g)$ vorhanden ist. Und zweitens ist sicher $(E_{ug})_S > (E_{ug})_A$ [siehe (6d) und die letzte Anmerkung.]

Die Entscheidung, ob E_{uu} kleiner oder größer als $(E_{ug})_A$ ist, läßt sich nicht so leicht treffen. Denn hier beträgt einmal der Unterschied der Energien nullter Näherung nicht $2(E_u - E_g)$ sondern nur $E_u - E_g$, und zweitens ist die Energiestörung $\varepsilon_{ug} - \varepsilon'_{ug}$ kleiner als ε_{uu}. Wir können aber aus der Erfahrung den Zustand $(E_{ug})_A$ als Grundzustand ausschließen. Die zu diesem Zustand gehörige Eigenfunktion ist nämlich antisymmetrisch in den Koordinaten, muß also nach dem Pauliprinzip symmetrisch im Spin sein. Der Zustand ist also paramagnetisch (und ein Triplett). Demgegenüber sind die Eigenfunktionen der übrigen drei Zustände symmetrisch in den Koordinaten der Elektronen, also antisymmetrisch im Spin und, da kein Impulsmoment vorhanden ist, diamagnetisch (und Singuletts).

Wenn also das Formaldehyd paramagnetisch wäre, so müßte $([\pi]_u [\pi]_g)_A$ der Grundzustand sein. Wenn es hingegen diamagnetisch ist, so kann dieser Term nicht der Grundzustand sein. Dann bleibt, da der Zustand $([\pi]_u [\pi]_g)_S$ von vornherein als Grundzustand ausgeschlossen ist und wir gezeigt haben, daß $E_{uu} < E_{gg}$ ist, nur der Zustand $[\pi]_u^2$ als Grundzustand möglich.

Nun liegen, soweit wir wissen, keine Messungen über die magnetische Suszeptibilität des Formaldehyds vor; wohl aber solche über substituierte Formaldehyde, wie z. B.



Alle diese Verbindungen sind diamagnetisch. Für sie kommt also der $([\pi]_u [\pi]_g)_A$-Zustand als Grundzustand nicht in Frage; deshalb werden wir dasselbe auch für das Formaldehyd annehmen dürfen. Wir haben demnach den $[\pi]_u^2$-Zustand als Grundzustand anzusehen.

Wir entnehmen so auch aus der experimentellen Tatsache, daß die O=C-Bindung keinen Paramagnetismus bedingt (das gleiche gilt übrigens für die C=C-Bindung), nachträglich die Berechtigung, die Aufspaltung des einzelnen π-Zustandes durch die Anwesenheit der Substituenten (hier H) vor der Wechselwirkung der beiden π-Elektronen zu berücksichtigen und die dieser Behandlungsweise angepaßte Bezeichnungsweise der Zustände einzuführen, wie wir es getan haben. Denn aus der Tatsache des Diamagnetismus können wir schließen, daß die Aufspaltung des π-Zustandes größer ist als die Differenz in den Wechselwirkungsenergien der Elektronen.

Hiernach unterscheidet sich also der Charakter der O=C-Doppelbindung von dem der O=O-Doppelbindung im Sauerstoffmolekül. Im Falle des paramagnetischen O_2 können wir neben einer gewöhnlichen Spinvalenz der zwei σ-Elektronen im Sinne von Heitler von einer Absättigung der Bahnimpulse zweier π-Elektronen sprechen. Der Grundzustand hat dort eine in den Koordinaten der π-Elektronen antisymmetrische Eigenfunktion und ist symmetrisch im Spin. Im Falle der O=C-Doppelbindung haben wir zwar ebenfalls eine gewöhnliche Spinvalenz der beiden $[\sigma]$-Elektronen und auch eine Valenzbindung durch zwei $[\pi]$-Elektronen. Es gibt aber hier infolge der Anwesenheit der Substituenten keine „Bahnimpulse“ mehr; durch das Vorhandensein der Substituenten ist vielmehr jeder einzelne π-Zustand in einen ungeraden $[\pi]_u$ und einen geraden $[\pi]_g$ aufgespalten. Dabei kommt der eine von ihnen, $[\pi]_u$, so tief zu liegen, daß die Wechselwirkung zwischen den Elektronen nicht mehr ausreicht, um den in den Koordinaten symmetrischen Zustand $[\pi]_u^2$ höher liegend zu machen als den in den Koordinaten antisymmetrischen Zustand $([\pi]_u [\pi]_g)_A$. ($([\pi]_u [\pi]_g)_A$ entspricht dem $^3\Sigma$-Zustand beim Sauerstoffmolekül.)

Wir machen noch eine Bemerkung über die Kombinationsmöglichkeiten zwischen den vier verschiedenen $[\pi][\pi]$-Zuständen, welche man leicht verifiziert. Wenn nicht nur Symmetrie in bezug auf die Ebene der Kerne besteht, sondern auch in bezug auf die zu ihr senkrechte Ebene durch die O=C-Achse, d. h. bei zwei gleichen symmetrisch zur O=C-Achse liegenden Substituenten, so kombinieren die vier Zustände überhaupt nicht. Wenn hingegen die letztere Symmetrie nicht besteht, also bei verschiedenen Substituenten, oder bei nicht symmetrischer Lage gleicher Substituenten in bezug auf die O=C-Achse, so sind Übergänge möglich zwischen $[\pi]_g^2$ und $([\pi]_u [\pi]_g)_S$, sowie zwischen $[\pi]_u^2$ und $([\pi]_u [\pi]_g)_S$. Hingegen kombiniert auch dann nicht $[\pi]_g^2$ mit $[\pi]_u^2$. Schließlich kombiniert $([\pi]_u [\pi]_g)_A$ als in den Koordinaten antisymmetrischer Zustand mit keinem der drei anderen Zustände, welche ja in den Koordinaten symmetrisch sind.

Bevor wir nun zum Äthylen übergehen, haben wir noch zu begründen, warum wir bei der Kernaufteilung die beiden H-Kerne mit O=C in dieselbe Ebene gelegt haben. Wir hätten natürlich, um allgemein zu sein, die H-Kerne auch so führen müssen, daß nicht alle Kerne in einer Ebene liegen. Wir hätten dann für einen festgehaltenen H-Kern die Energie für die verschiedenen Terme in Abhängigkeit von der Lage des zweiten H-Kernes zu untersuchen gehabt. Um dieser Untersuchung aus dem Wege zu gehen, haben wir von vornherein ebene Lage der Kerne angenommen. Dieses hat nun gerade für den $[\pi]_u^2$-Zustand seine Berechtigung. Gehen wir nämlich von der ebenen Anordnung des Zustandes aus, und denken wir uns O=C und einen der H-Kerne festgehalten, während wir den anderen H-Kern etwas aus der durch O=C und den ersten H-Kern bestimmten Ebene herausführen, so wird dadurch die Wechselwirkungsenergie zwischen der Ladungsverteilung der $[\pi]$-Elektronen und der CH_2-Gruppe erhöht werden. Betrachtet man nämlich die Verschiebung des zweiten H-Kerns als Störung des ebenen Zustandes, so wird diese Störung am kleinsten sein, wenn dieses H-Atom im Minimum der Ladungsverteilung liegt, welche das andere (festgehaltene) H-Atom erzeugt; das ist aber in der Ebene, welche durch das festgehaltene H-Atom bestimmt wird. Es wird also bei Herausführen eines H-Kernes aus der durch die übrigen Kerne bestimmten Ebene die Energie erhöht werden und daher eine ebene Anordnung die Anordnung kleinster Energie sein. Wie die Kerne in der Ebene liegen, läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Dazu müßte man auf die Ladungsverteilung der C–H-Bindungen eingehen.

Dieselben Überlegungen gelten nun nicht nur für zwei am C-Atom gebundene H-Atome, sondern für irgendwelche Substituenten, wenn nur die Anwesenheit jedes einzelnen von ihnen — wie wir es wahrscheinlich gemacht hatten — eine Aufspaltung eines π-Zustandes in einen $[\pi]_u$- und einen $[\pi]_g$-Zustand mit $E_u < E_g$ bewirkt, welche größer als die Differenz der Wechselwirkungen zwischen den $[\pi]$-Elektronen im $[\pi]_u^2$- und $([\pi]_u\,[\pi]_g)_A$-Zustand ist. Aus der experimentellen Tatsache, daß in der Tat die substituierten Formaldehyde diamagnetisch und ferner eben gebaut sind (wie aus dem Fehlen optischer Aktivität folgt), können wir umgekehrt schließen, daß diese Voraussetzung in der Tat erfüllt ist*.

Vom Formaldehyd können wir nun ohne weiteres zum Äthylen übergehen, indem wir auch von dem zweiten O-Kern zwei H-Kerne abtrennen.

---

* Es wäre allerdings noch möglich, daß $E_g < E_u$ und $E_{gg} < (E_{ug})_A$ wäre, vgl. Anmerkung auf S. 446.

Trennen wir zunächst nur einen H-Kern ab, so wird dieser im Grundzustand in der schon durch die vorher vorhandenen H-Atome ausgezeichneten Ebene die kleinste Energie haben. Trennen wir schließlich den letzten H-Kern ab, so wird sich dieser erst recht in diese Ebene zu stellen trachten. So ist die Lage jedes der vier H-Kerne in der Ebene der drei anderen stabilisiert, so daß ein Energieaufwand dazu gehört, die an einem C-Atom gebundenen H-Atome gegen die am anderen C-Atom gebundenen zu verdrehen. Dabei wird, wie man leicht einsieht, einer Verdrehung von 90^0 ein Energieaufwand von der Größenordnung $E_g - E_u$ entsprechen. Der Zustand $[\pi]_u^2$ liefert also in der Tat die „Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung". Dieser Zustand ist ferner diamagnetisch in Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund für Äthylen* und die substituierten Äthylene**. Der $([\pi]_u [\pi]_g)_A$-Zustand, von dem wir von vornherein nicht wissen konnten, ob er höher oder tiefer als der $[\pi]_u^2$-Zustand liegt, würde paramagnetisch sein und auch, da seine Ladungsverteilung nahe rotationssymmetrisch ist, keine solche Stabilisierung gegen Verdrehung liefern.

Nach dieser Deutung ist also die C=C-Doppelbindung ebenso wie die O=C-Doppelbindung zu deuten als eine gewöhnliche Spinvalenz, welche durch die beiden [σ]-Elektronen besorgt wird, und eine weitere Valenz von anderem Charakter; sie unterscheidet sich auch von der Doppelbindung im O_2-Molekül. Diesen Unterschied verdankt sie der Existenz der Substituenten.

III. Teil.

Allgemeine Bemerkungen über das Verhalten der C=C-, C=N- und C=O-Doppelbindung.

Wenn wir bei der C=C-Doppelbindung andere Substituenten als Wasserstoff haben, so haben wir wieder für den $[\pi]_u^2$-Zustand minimale Energie für ebene Anordnung. Aber es gibt jetzt, wenn die an demselben C-Atom gebundenen Substituenten verschieden sind, zwei verschiedene ebene Anordnungen, die sich durch relative Verdrehung der an einem C-Atom gebundenen Substituenten gegen die am anderen gebundenen von 180^0 um die C=C-Achse zur Deckung bringen lassen. Jede von diesen Anordnungen ist stabil gegen eine Verschiebung der Substituenten aus der Ebene der anderen Atome und daher auch gegen eine kleine

* V. J. Vaidynathan, Indian Journ. of Phys. **3**, 165, 1928, Nr. 2.
** M. P. Pascal, C. R. **152**, 862, 1911.

Verdrehung um die C=C-Achse. Dabei ist vorausgesetzt, daß die individuelle Wechselwirkung zwischen den Substituenten nicht groß genug ist, um eine der beiden Lagen instabil zu machen, indem sie die Stabilisierung durch die Doppelbindung überwiegt. Es werden dann beiden Stellungen verschiedene Energien entsprechen, da in beiden Fällen die Einwirkung der Substituenten auf die Doppelbindung sowohl als aufeinander verschieden ist. Ebenso wird die Energiedifferenz natürlich von der Natur der Substituenten abhängen. Dasselbe gilt von dem Grad der Stabilität der beiden Anordnungen.

Nach dieser Auffassung ist die Energie, welche bei einer Verdrehung geleistet werden muß, im wesentlichen auf die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den Ladungswolken der Valenzelektronen, welche die Substituenten binden, einerseits und der Ladungswolke der beiden $[\pi]_u$-Elektronen der Doppelbindung andererseits zurückzuführen. Bei einer Verdrehung der Ebenen der Substituenten gegeneinander werden diese Ladungswolken, von denen die ersteren ihre Maxima in den Ebenen der Substituenten haben und die letztere ihre Maxima in der Ebene senkrecht dazu*, einander abstoßen, so daß die beiden ebenen Anordnungen stabile Gleichgewichtslagen darstellen. Denn bei einer Verdrehung müssen die Ladungswolken sich stärker überdecken als bei ebener Anordnung, so daß zu einer Verdrehung ein Energieaufwand gehört.

Identifiziert man die Ebenen der Maxima der Ladungswolken der Valenzelektronen, welche die Substituenten binden, mit den Ebenen der entsprechenden „Valenzstriche", das Maximum der Ladungswolke der $[\pi]_u$-Elektronen der Doppelbindung mit einer ausgezeichneten Ebene der Valenz der Doppelbindung, welche auf den Ebenen der Substituenten senkrecht steht, so sieht man, daß das Bild, welches die theoretische Deutung der Doppelbindung liefert, weitgehend mit demjenigen übereinstimmt, welches schon van 't Hoff sich für die Starrheit der Doppelbindung gegen Verdrehung machte, indem er zwei starre Tetraeder in einer gemeinsamen Kante aneinander setzte. Allerdings stimmt es nicht völlig mit diesem Bilde überein, da den vier Valenzrichtungen der nach van't Hoff dargestellten Doppelbindung nach der theoretischen Deutung keine reale Bedeutung zukommt, sondern nur der Ebene, in welcher sie nach dem van 't Hoffschen Bilde liegen. Es bleibt aber nach der theore-

* Genau genommen fällt die größte Ladungsdichte der $[\pi]_u$-Elektronen nur für vier gleiche, symmetrisch zur C=C-Achse gelegene Substituenten mit dieser Ebene zusammen. Für verschiedene und nicht symmetrisch gelagerte Substituenten wird die Lage des Maximums etwas dagegen verzerrt sein.

tischen Deutung die Tatsache bestehen, daß die Ebene der Valenzen der Substituenten gegen die Ebene der Doppelbindung eine Starrheit aufweist, und zwar besteht diese Starrheit unabhängig von der Natur der Substituenten, wenn auch ihr Grad davon abhängt. Es hat hier also einen Sinn, den Valenzen selbst diese Starrheit zuzuschreiben. Sie hat ihren Grund in der elektrostatischen Energie der Ladungswolken aufeinander und kann insoweit klassisch interpretiert werden; daß aber gerade diese Ladungsverteilung zustande kommt, ist als durchaus quantenmechanischer Effekt einer klassischen Erklärung nicht fähig. Neben diesem in seinem Wesen von der Natur der Substituenten unabhängigen Effekt macht sich, wie erwähnt, natürlich der individuelle Einfluß der Substituenten geltend.

Im Falle der C–C- (oder N–N-) Einfachbindung fällt die Ursache für die Starrheit gegen Verdrehung fort. Denn hier wird die Bindung nur von zwei $[\sigma]$-Elektronen besorgt, deren Zustand durch die Substituenten nicht aufgespalten werden kann. Hier gibt es also nur eine Einwirkung der Substituenten, welche ihr klassisches Analogon in der Polarisierbarkeit hat.

Im Falle der C=N-Doppelbindung hingegen ist der Sachverhalt im wesentlichen wieder derselbe wie bei der C=C-Bindung; allerdings hat man hier am N-Atom nur einen Substituenten. Aus diesem Grunde wird man erstens erwarten, daß die Stabilität geringer ist, zweitens aber kommt hinzu, daß eine Umwandlung der beiden Isomeren ineinander hier auch durch eine Bewegung des am N gebundenen Substituenten in der Ebene der übrigen Atome erfolgen kann; für eine solche Bewegung besteht aber keine derartige Stabilisierung wie für eine Bewegung senkrecht zur Ebene der übrigen Atome. Der Grad der Stabilisierung wird hier also weitgehend von den Kräften zwischen dem am N gebundenen Substituenten und den übrigen Substituenten abhängen.

Schließlich läßt die gegebene Deutung der Stabilität der Doppelbindung gegen Verdrehung auch verstehen, warum eine Umwandlung der Isomeren unter Einwirkung von ultraviolettem Licht oder durch Katalysatoren (wie Br-Atome) erfolgen kann. Wird nämlich durch ultraviolettes Licht ein $[\pi]_u$-Elektron angeregt, so wird der neue Zustand nur noch ein $[\pi]_u$-Elektron enthalten (oder bei zweifacher Anregung keines mehr). Dadurch wird die Stabilisierung herabgesetzt (evtl. fällt sie auch ganz fort), und es kann Umwandlung erfolgen. Ebenso wird durch vorübergehende Anlagerung etwa eines Br-Atoms ein $[\pi]_u$-Elektron zu einer Valenzbindung des Br-Atoms fortgenommen und der Zustand des anderen $[\pi]_u$-Elektrons

stark gestört, so daß die Stabilisierung stark geschwächt oder aufgehoben wird.

Die gegebene Deutung ist also, soweit wir sehen, mit dem experimentellen Verhalten im Einklang. Es wäre nur noch wünschenswert, quantitative Aussagen über den Grad der Stabilität zu machen, also etwa über die Höhe der Energiemaxima, welche die beiden stabilen Lagen trennen. Von diesem Energieverlauf hängt es nach der Quantentheorie ab, ob nicht schon ohne Temperaturbewegung eine rasche Umwandlung der Form größerer Energie in diejenige kleinerer Energie erfolgt. Diese Umwandlungsgeschwindigkeit hängt dabei in ganz außerordentlich starkem Grade von dem Verlauf der Energiekurve ab (etwa von der „Höhe und Breite der Energiemaxima"). Das experimentelle Verhalten läßt indessen schließen, das diese quantentheoretische Umwandlungsmöglichkeit der beiden Formen wenigstens bei der C=C-Bindung keine Rolle spielt. Bei den zur Verfügung stehenden Rechenmethoden erscheint es indessen aussichtslos, solche Aussagen auf rein theoretischem Wege zu erhalten. Man wird vielmehr darauf angewiesen sein, sich hierbei weitgehend auf experimentelles Material zu stützen. Da dieses in bezug auf quantitatives Verhalten sehr dürftig ist, kann man auch von hier aus zurzeit nicht viel aussagen.

Diese Arbeit wurde im Sommer 1929 in Kopenhagen auf Anregung von Herrn Prof. N. Bohr begonnen und Ende 1929 in Leipzig zu Ende geführt. Den Aufenthalt in Kopenhagen ermöglichte mir ein Stipendium der Rockefeller-Foundation, denjenigen in Leipzig ein Stipendium der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften. Beiden Institutionen bin ich hierfür zu Dank verpflichtet.

Wertvolle Diskussionen über den quantentheoretischen Teil verdanke ich besonders Herrn Eduard Teller in Leipzig; solche über die chemischen Tatsachen und Fragen Herrn Prof. W. Hückel in Freiburg i. Br.

Leipzig, Institut für theoretische Physik, Ende Dezember 1929.

Über Absorption der elektrisch angeregten Dämpfe von Cadmium, Zink und Thallium*.

Von **Gustav Hoffmann** in Halle.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 3. Januar 1930.)

Die Absorption der zu den metastabilen Zuständen führenden Linien des sichtbaren Cadmiumtripletts ist von beträchtlicher Stärke; auch die zum instabilen $2\,^3P_1$-Zustand führende Linie wird teilweise stark absorbiert. Beim Zink ist die Absorption aller drei Linien des beobachteten Tripletts gleich stark. Absorption der grünen Thalliumlinie wurde beobachtet. Der Einfluß verschiedener Zusatzgase auf die Stärke der Absorption beim Cadmium wurde festgestellt; die Absorption war am größten bei der Füllung der Röhre mit Edelgasen, bei Stickstoffüllung war die Absorption geringer und konnte bei Wasserstoffüllung gar nicht beobachtet werden.

Der experimentelle Nachweis der Existenz metastabiler Atome kann durch Beobachtungen der anomalen Dispersion oder der Absorption des Lichts beim Durchgang durch angeregte Gase erbracht werden. Solche Dispersionsuntersuchungen hat insbesondere Ladenburg** ausgeführt; die Absorption durch elektrisch angeregte Atome haben Paschen*** am Helium, K. W. Meissner**** am Neon und Argon und H. B. Dorgelo† am Neon, Quecksilber, Wolfram und Molybdän untersucht. In der vorliegenden Arbeit gelangte die Absorption der elektrisch angeregten Dämpfe von Cadmium, Zink und Thallium zur Untersuchung.

Die Apparatur. Die Versuchsanordnung war im Prinzip dieselbe, die bisher bei den Arbeiten über Absorption in elektrisch angeregten Gasen angewandt worden ist. Das zur Absorption gelangende Licht wurde von einem Geisslerrohr geliefert und durchstrahlte ein zweites Entladungsrohr, das als Absorptionsrohr diente. Das Emissionsrohr, aus gewöhnlichem Glas bzw. Supremax-Glas hergestellt, wurde mit Wechselstrom betrieben. Das Absorptionsrohr hatte eine Länge von 20 cm und einen kreisförmigen Querschnitt von 3,4 cm Durchmesser. Die Enden des Rohres waren zu guter Durchsicht halbkugelig aufgeblasen worden. Die aus Nickelblech hergestellten zylinderförmigen Elektroden waren 3 cm

---

* Auszug aus der Halleschen Dissertation.

** R. Ladenburg, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wissensch. 1926, S. 285.

*** F. Paschen, Ann. d. Phys. **45**, 625, 1914.

**** K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925; K. W. Meissner und W. Graffunder, ebenda **84**, 1009, 1927.

† H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **34**, 766, 1925; **36**, 467, 1926; Physica **5**, 429, 1925.

lang und befanden sich eng an der Rohrwand anliegend in den Enden der Röhre. Zu den Versuchen mit Cadmium konnte das Absorptionsrohr aus gewöhnlichem Glas verfertigt werden, während zu den Untersuchungen des Zinks und Thalliums Jenaer Geräteglas benutzt wurde, um durch stärkere Heizung ausreichende Dampfdrucke dieser Metalle erhalten zu können. Als Elektrodenzuführung wurde Molybdändraht eingeschmolzen. Da diese Einschmelzungen nicht für längere Zeit hochvakuumdicht waren, mußten sie mit Siegellack überkittet werden. Zu diesem Zweck wurden die beiden Röhrenansätze für die Zuführungsdrähte zu den Elektroden so lang gemacht, daß die Einschmelzstellen außerhalb des elektrischen Ofens, in dem sich die Röhre während des Betriebes befand, zu liegen kamen. Damit nun das in der Röhre befindliche Zn oder Tl nicht in die äußeren kalten Enden dieser Ansätze überdestillierte, wurden die Ansatzrohre an den Stellen *A* zu Kapillaren von 1,5 cm Länge verengt (Fig. 1). Die Anregung des Metalldampfes erfolgte durch Gleichstromentladung.

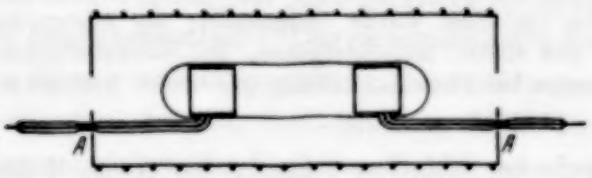


Fig. 1.

Die Füllung der Röhren. Mittels einer dreistufigen Quecksilberdampfstrahlpumpe wurden die Röhren bei gleichzeitigem Ausheizen in einem elektrischen Ofen bei einer Temperatur von 420° C bzw. 500° C, der benutzten Glassorte entsprechend, 5 Stunden ausgepumpt. Eine mit flüssiger Luft gekühlte Gasfalle hielt Quecksilber und andere Verunreinigungen zurück. Nachdem dann der elektrische Ofen entfernt worden war, wurde unter ununterbrochenem Pumpen das schon vorher durch Vakuumdestillation gereinigte Metall (Cadmium, Zink oder Thallium) in die Röhre destilliert. Darauf erfolgte die Füllung der Röhre mit dem Zusatzgas und das Abschmelzen der Röhre. Der Druck des Gases wurde mit dem Mac Leod-Manometer gemessen. Die Emissionsröhren enthielten als Füllgas Neon-Helium-Gemisch* von 4 mm Hg-Druck. Dasselbe Gasgemisch diente auch zur Füllung der Absorptionsröhren. Es war vorher durch Zirkulation über Kohle in flüssiger Luft gereinigt worden. Bei den Versuchen mit Cadmium wurden auch Argon, Stickstoff und Wasserstoff als Füllgase verwandt. Argon wurde nach einer Vorreinigung weiter gereinigt durch eine in einer Röhre mit Magnesiumkathode während längerer

* He–Ne und Argon waren von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen zur Verfügung gestellt, wofür wir an dieser Stelle unsern besten Dank aussprechen.

Zeit betriebene Glimmentladung. Der Stickstoff wurde durch Erhitzen von Natriumacid hergestellt. Zur Füllung der Röhre mit Wasserstoff diente ein Palladiumröhrchen.

Die optische Anordnung. Das Licht des Emissionsrohrs durchsetzte als paralleles Strahlenbündel das Absorptionsrohr. Jenseits dieses Rohres wurde das Licht mit Hilfe einer Linse auf den Spalt eines Spektrographen konzentriert. Nachdem der Effekt der Absorption des Lichts durch das angeregte Gas visuell festgestellt werden konnte, wurde zur quantitativen Bestimmung der Absorption die von H. B. Dorgelo* angegebene Methode der photographischen Spektralphotometrie angewandt. Dazu wurde die optische Anordnung unter Benutzung eines Stufenabschwächers in entsprechender Weise vervollständigt.

Ergebnisse.

1. Cadmium. Untersucht wurde die Absorption folgender Linien des Cadmiums beim Durchgang durch elektrisch angeregten Cadmiumdampf:

$$2\,^3P_2 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 5086\ \text{Å}$$
$$2\,^3P_1 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 4800\ \text{Å}$$
$$2\,^3P_0 - 2\,^3S_1 \qquad \lambda = 4678\ \text{Å}$$

Die Beobachtungen erfolgten bei zwei verschiedenen Temperaturen, bei verschiedener Stromstärke und bei Verwendung verschiedener Füllgase. Die Versuchsbedingungen und die durch die Photometrierung festgestellten Werte der Absorption sind in folgender Tabelle zusammengestellt worden; dabei geben die für die drei Linien aufgeführten Zahlen die Schwächung der eingestrahlten Linie in Prozent an, d. h. den Verlust an Intensität durch Absorption.

Füllgas	Temperatur °C	Dampfdruck mm Hg	Stromstärke mA	Absorption $\lambda = 5086$ Å	Absorption $\lambda = 4800$ Å	Absorption $\lambda = 4678$ Å
1,3 mm Argon	378	0,66	3,2	46 %	29 %	52 %
1,3 „ „	378	0,66	6,0	49	30	63
1,3 „ „	408	1,5	3,2	46	51	67
1,3 „ „	408	1,5	16	60	66	76
1,95 mm Ne-He	378	0,66	5,2	58	32	56
1,95 „ „	408	1,5	3,2	48	40	52
1,95 mm N_2	378	0,66	—	—	—	—
1,95 „ „	408	1,5	3	26	38	40
1,95 mm H_2	378	0,66	—	—	—	—
1,95 „ „	408	1,5	—	—	—	—

* H. B. Dorgelo, Phys. ZS. 26, 756, 1925.

Von den angeregten Zuständen des Cadmiumatoms sind die beiden Zustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ metastabil. Infolge der größeren Verweilzeit der Atome in solchen Zuständen, muß eine Anhäufung der Cadmiumatome im $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_2$-Zustand während der Anregung stattfinden. Daher ist eine starke Absorption der Linien zu erwarten, die Übergängen des Atoms nach diesen Zuständen entsprechen. Unter den im sichtbaren Gebiet liegenden Linien sind das die Linien $\lambda = 5086$ und $\lambda = 4678$ Å. Bei unseren Absorptionsbeobachtungen tritt der metastabile Charakter der beiden Zustände in der starken Absorption dieser Linien in Erscheinung; doch auch die zum instabilen $2\,^3P_1$-Zustand führende Linie $\lambda = 4800$ Å wird erheblich absorbiert. Die Absorption dieser Linie ist bei niederen Temperaturen verhältnismäßig gering und nimmt bei Erhöhung der Temperatur, mit welcher gleichzeitig eine Erhöhung des Dampfdrucks einhergeht, beträchtliche Werte an. Bei der Temperatur von 408° C ist die Absorption der Linie $\lambda = 4800$ Å ungefähr von derselben Stärke wie die der Linie $\lambda = 5086$ Å. Dieses Verhalten der Linie $\lambda = 4800$ Å hat seinen Grund in der geringen Energiedifferenz zwischen dem $2\,^3P_1$-Zustand und den beiden metastabilen Zuständen des Cadmiumatoms. Da die kinetische Energie der Atome bei den angewandten Temperaturen von derselben Größenordnung ist wie die Energiedifferenz der drei Zustände, kann eine Überführung der Atome aus den metastabilen Zuständen in den instabilen Zustand leicht erfolgen. Die Energiedifferenzen betragen

$$2\,^3P_0 - 2\,^3P_1 \qquad \Delta\nu = 542\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 0{,}07\ \mathrm{Volt}$$
$$2\,^3P_1 - 2\,^3P_2 \qquad \Delta\nu = 1171\ \mathrm{cm}^{-1} \sim 0{,}14\ \mathrm{Volt}$$

und die Translationsenergie hat die Größe von 0,07 Volt. Die Stöße erster Art werden einen Teil der Cadmiumatome, die sich in den $2\,^3P_0$- und $2\,^3P_1$-Zuständen befinden, in den $2\,^3P_1$- bzw. $2\,^3P_2$-Zustand überführen. In entgegengesetzter Richtung ist die Wirkung der Stöße zweiter Art. Eine Berechnung der experimentell bestimmten Absorptionsstärken ist unmöglich, da infolge der Art der Anregung und der verschiedenartigen Wirkung der Stöße die Voraussetzungen zu kompliziert sind. Beim Quecksilber liegen die Verhältnisse infolge der größeren Energiedifferenz der $2\,^3P$-Zustände günstiger. Gaviola*, Pringsheim und Klumb** haben gezeigt, daß man hier bei Anregung des Absorptionsrohres durch

* E. Gaviola, Phil. Mag. **6**, 1154, 1928.
** P. Pringsheim und H. Klumb, ZS. f. Phys. **52**, 610, 1928.

Einstrahlung die Beziehungen zwischen Besetzungszahl, Lebensdauer und Stoßwirkungen ermitteln kann.

Der Einfluß des Zusatzgases. Unsere Untersuchungen zeigen, daß die Stärke der Absorption in hohem Maße von der Art des dem Metalldampf beigemischten Zusatzgases abhängt. Der Grund liegt darin, daß die verschiedenen Gase in verschiedener Weise auf die angeregten Cadmiumatome bei Zusammenstößen mit ihnen einwirken.

Bei Benutzung von Argon- oder Neon-Heliumgemisch als Füllgase ist die Absorption des eingestrahlten Lichtes am stärksten. Die Edelgasatome können die Energie der angeregten Cadmiumatome, die ungefähr 4 Volt beträgt, nicht als Anregungsenergie übernehmen, da ihre Anregungsspannungen viel zu hoch liegen (Ar 11,5, Ne 16,6, He 19,8 Volt). Die Anregungsenergie könnte also bei Stößen nur in kinetische Energie umgesetzt werden. Die Wahrscheinlichkeit für solche Stöße ist aber bei der hohen Energieübergabe äußerst gering. Stöße zweiter Art mit Edelgasatomen werden die Cadmiumatome nur aus den höheren $2\,^3P$-Zuständen in niedere ($2\,^3P_1$ und $2\,^3P_0$) bringen. Ein wesentlicher Unterschied bei Benutzung der Edelgase als Füllgase konnte nicht beobachtet werden. Größte Sorgfalt mußte auf die Reinheit derselben gelegt werden, da schon minimale Verunreinigungen die Absorption stark vermindern bzw. völlig vernichten. Wurde Wasserstoff als Füllgas benutzt, so konnte eine Absorption der Linien nicht festgestellt werden. Ähnlich fanden Paschen und Meissner, daß beim Vorhandensein geringer Wasserstoffmengen die Absorption der von ihnen untersuchten angeregten Edelgase verschwindet. Das Wasserstoffmolekül vernichtet die angeregten Zustände der Atome durch Stöße zweiter Art. Die Ausbeute an diesen Stößen ist sehr groß. Hierauf beruht auch die starke Auslöschung der Resonanzstrahlung des Hg und Cd bei Anwesenheit von Wasserstoff. Beim Hg läßt sich die Erscheinung dadurch erklären, daß die Energie im $2\,^3P_1$-Zustand (4,9 Volt) etwas größer ist als die Dissoziationsarbeit des H_2 (4,5 Volt). Die Energie des Cadmiumatoms im $2\,^3P_1$-Zustand (3,78 Volt) reicht aber nicht zur Dissoziation des Wasserstoffmoleküls aus. Nach J. R. Bates* wird ein bei 3,84 Volt liegender Schwingungszustand des Wasserstoffmoleküls durch die Stöße mit angeregten Cadmiumatomen angeregt, wodurch die starke Auslöschung der Resonanzstrahlung des Cadmiums und bei uns das Nichtauftreten der Absorption zu erklären ist.

---

* J. R. Bates, Proc. Nat. Acad. Amer. **14**, 849, 1928.

Stickstoff als Füllgas ließ die Absorption der Cadmiumlinien erst bei höheren Temperaturen gut beobachten. Die Stärke der Absorption ist aber nicht so groß wie bei Verwendung von Edelgasen, da das Stickstoffmolekül doch schwach auslöscht. Die Wirkung der verschiedenen Zusatzgase war bei unseren Absorptionsversuchen qualitativ von derselben Art wie bei den Versuchen der Beeinflussung der sensibilisierten Fluoreszenz von Thallium, die von Donat* ausgeführt wurden.

2. Zink. Beobachtete Linien:

$$\lambda = 4810{,}5\ \text{Å} \qquad 2\,^3P_2 - 2\,^3S_1$$
$$\lambda = 4722{,}2\ \text{Å} \qquad 2\,^3P_1 - 2\,^3S_1$$
$$\lambda = 4680{,}2\ \text{Å} \qquad 2\,^3P_0 - 2\,^3S_1$$

Als Füllgas wurde Neon-Heliumgemisch benutzt. Die Anregung des Absorptionsrohres erfolgte mit 440 Volt Gleichspannung. Die Photometrierung der photographischen Aufnahmen lieferte folgende Ergebnisse:

Druck des Füllgases mm Hg	Dampfdruck mm Hg	Temperatur °C	Stromstärke mA	Absorption $\lambda = 4810$ Å %	Absorption $\lambda = 4722$ Å %	Absorption $\lambda = 4680$ Å %
8	0,85	482	33	67	68	69
2,1	2,5	527	13,3	75	76	78
8	3	535	13,3	86	88	91
8	3	535	33	90	88	92

Beim Zinkatom sind ebenfalls die beiden Zustände $2\,^3P_0$ und $2\,^3P_2$ metastabil. Die Ergebnisse zeigen, daß die Absorption der beiden nach diesen Zuständen führenden Linien sehr stark ist. Von derselben Stärke ist aber auch die Absorption der nach dem instabilen $2\,^3P_1$-Zustand führenden Linie $\lambda = 4722$ Å. Das Absorptionsverhältnis der drei Linien ist bei den verschiedenen Versuchen dasselbe, nämlich 1 : 1 : 1. Dafür kann man zwei Ursachen verantwortlich machen. Erstens ist die Energiedifferenz der drei angeregten Zustände bei Zink so gering ($2\,^3P_1 - 2\,^3P_0 = 0{,}023$ Volt und $2\,^3P_2 - 2\,^3P_1 = 0{,}048$ Volt), daß bei den häufig stattfindenden Stößen mit größerer Wahrscheinlichkeit ein Zustand mit einem der beiden anderen vertauscht und dadurch eine nahezu statistische Verteilung erreicht wird. Zweitens ist zwar beim Hg und Cd der $2\,^3P_1$-Zustand von den metastabilen Zuständen durch seine verhältnismäßig kurze Lebensdauer ausgezeichnet, beim Zink jedoch unterscheiden sich diese Triplettzustände in diesem Punkte nicht wesentlich, es haben alle

* K. Donat, ZS. f. Phys. 29, 345, 1924.

drei Zustände eine verhältnismäßig große Lebensdauer. Da die Atome der Elemente Hg, Cd und Zn vom $2\,^3P_1$-Zustand nur durch Ausstrahlung der Interkombinationslinie $1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$ in einen energieärmeren Zustand gelangen können, hängt die Lebensdauer der Atome im $2\,^3P_1$-Zustand von der Übergangswahrscheinlichkeit ($1\,^1S_0 - 2\,^3P_1$-Zustand) ab. Bei den Elementen mit kleinerer Atomnummer hat diese Übergangswahrscheinlichkeit kleinere Werte. W. Prokofjew* machte auf Grund von Dispersionsmessungen an Ca-, Sr- und Ba-Dampf einen Schluß auf die Lebensdauer der Atome der Elemente der zweiten Spalte des periodischen Systems im $2\,^3P_1$-Zustand. Für Zink ergab sich ein Wert von $3{,}2 \cdot 10^{-5}$ sec. Danach liegt der zweite Grund für die starke Absorption aller drei Linien des beobachteten Tripletts des Zn in der längeren Lebensdauer des $2\,^3P_1$-Zustandes des Zinkatoms.

3. Thallium. Die Beobachtungen erfolgten an der grünen Thalliumlinie $\lambda = 5350$ Å $2\,^2P_{3/2} - 2\,^2S_{1/2}$.

Das Termsystem des Thalliums ist ein Dublettsystem, dessen tiefster Term ein P-Term ist. Dieser ist doppelt; der höher liegende $2\,^2P_{3/2}$-Zustand ist metastabil. Die Differenz der beiden P-Terme beträgt 0,96 Volt. Infolgedessen kann nur bei hohen Temperaturen der $2\,^2P_{3/2}$-Zustand durch Atomstöße in größerer Zahl angeregt werden. Grotrian** erhielt die Linie $\lambda = 5350$ Å, der ein Übergang des Atoms nach dem metastabilen Zustand entspricht, in thermisch angeregtem Thalliumdampf bei einer Temperatur von 800° C als Absorptionslinie. Wegen des niedrigen Dampfdrucks des Thalliums mußte auch bei unseren Versuchen die Temperatur auf 500° gesteigert werden, um Absorption durch elektrisch angeregten Thalliumdampf zu erhalten. Als Füllgas diente Neon-Heliumgemisch mit einem Druck von 2 mm Hg. Die Temperatur des Absorptionsrohres betrug 530° C. Der Strom im Absorptionsrohr hatte eine Stärke von 30 mA. Die Absorption der eingestrahlten grünen Thalliumlinie betrug 30 %.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und deren Förderung möchte ich Herrn Prof. Hertz und Herrn Prof. Hanle herzlichst danken. Ebenso bin ich Herrn Prof. Hoffmann, dem Nachfolger von Herrn Prof. Hertz, für das stete Interesse an meiner Arbeit und die bereitwillige Überlassung von Institutsmitteln zu großem Danke verpflichtet.

* W. Prokofjew, ZS. f. Phys. **50**, 701, 1928.
** W. Grotrian, ebenda **12**, 218, 1922.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

Zur Kinetik der Rekristallisation.

Von **R. Karnop** und **G. Sachs** in Berlin-Dahlem.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 5. Dezember 1929.)

Rekristallisationsversuche an gedehnten konischen Kupferstäben bei verschiedenen Temperaturen. — Feststellung der Rekristallisationszeit in Abhängigkeit vom Reckgrad. — Messungen des Kristallwachstums bei rekristallisierendem Aluminium. — Feststellung der Zeitgesetze von Keimbildung und Wachstumsgeschwindigkeit. — Berechnung von Kernzahl und Wachstumsgeschwindigkeit für Kupfer bei verschiedenen Glühtemperaturen und Reckgraden.

Unter den im festen Zustand sich abspielenden Vorgängen findet die Rekristallisation ihrer technischen Bedeutung wegen eine besondere Beachtung. Trotz der großen Zahl von Arbeiten ist bisher jedoch über die Kinetik der Rekristallisation nur wenig bekannt. Diese Frage ist anscheinend erst von Hanemann* aufgenommen worden. Durch Messungen der Korngröße von Weicheisen im Übergangsgebiet vom deformierten zum neugebildeten Kristallkorn bei gleichbleibender Temperatur und nach verschiedenen Zeiten gelang es ihm, den grundsätzlichen Unterschied zwischen Rekristallisation und Kornvergröberung nachzuweisen**. Für das ungestörte Wachstum der neuen Kristalle ergab sich unter der Annahme, daß alle neuen Keime von vornherein vorhanden sind, daß ihr Querschnitt mit der Zeitdauer der Glühung geradlinig anwächst. Die diesen Vorgang kennzeichnende Rekristallisationsgeschwindigkeit wächst mit der Temperatur der Glühung stark an, im Bereich 620 bis 770° annähernd exponentiell. Über den Einfluß von Reckgrad, Verformungstemperatur und Glühtemperatur gibt ferner eine Untersuchung von van Arkel und Ploos van Amstel*** an Zinn einigen Aufschluß. Durch Einschlagen eines Körners nach verschiedenen Zeiten wird die statt-

* H. Hanemann, Ber. Werkstoffausschuß d. Ver. d. Eisenhüttenl. Nr. 84, 1926.

** Über die Kinetik der Kornvergröberung siehe G. Tammann und K. L. Dreyer, ZS. f. anorg. Chem. **182**, 289—313, 1929.

*** A. E. van Arkel und J. J. A. Ploos van Amstel, ZS. f. Phys. **51**, 534—544, 1928.

gehabte Rekristallisation dadurch kenntlich, daß um den Körnereindruck durch eine zweite Rekristallisation große Kristalle entstanden sind*. Es ergab sich, daß Erhöhung des Reckgrades, Herabsetzung der Verformungstemperatur und Erhöhung der Glühtemperatur die Zeitdauer der Rekristallisation stark herabsetzen.

Einen vollständigen Einblick in die Rekristallisationskinetik gewinnt man aber auch bei diesen Arbeiten noch nicht; und es erschien daher nützlich, auf anderen Wegen weitere Aufschlüsse zu gewinnen.

1. In verschiedenen Heizbädern wurde zunächst der Einfluß von Reckgrad und Temperatur auf den Eintritt der Rekristallisation verfolgt. Als brauchbares Material erwies sich nach einigen Versuchen ein durch hohe Gleichmäßigkeit ausgezeichnetes Elektrolytkupfer**.

Aus dem in Form einer gezogenen, 8 mm starken Stange vorliegenden Kupfer wurden Stäbe mit einem konischen Teil von etwa 15 bis 20 cm

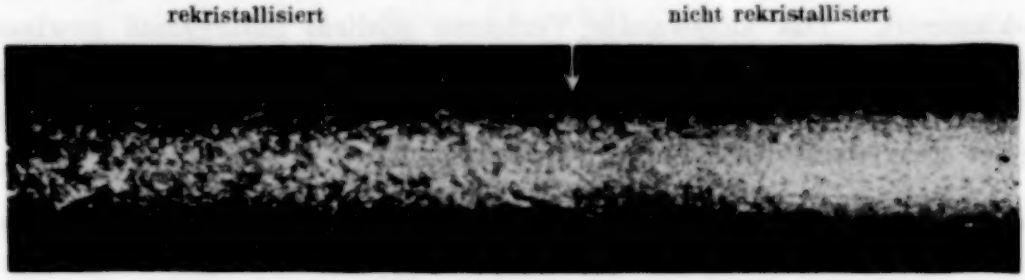


Fig. 1.
Gedehnter konischer Kupferstab, teilweise rekristallisiert (2 mal vergrößert). (Der Pfeil gibt die Stelle an, wo der Stab etwa zur Hälfte rekristallisiert ist.)

Länge und 5 bis 8 mm Durchmesser herausgedreht, bei 480° $^1/_2$ Stunde geglüht, in einer Zerreißmaschine gedehnt und dann in den Siedebädern geglüht. Die Durchmesser der Stäbe wurden jede 5 mm, vor und nach dem Dehnen, gemessen und daraus die örtlichen Verminderungen des Querschnitts berechnet. Die Konizität der Stäbe war so gewählt (vgl. Tabelle 1 bis 3), daß ein Bereich von etwa 3 bis 18% Querschnittsverminderung durch einen oder mehrere Stäbe überdeckt werden konnte.

Als Heizbäder dienten reines Anthrachinon (Siedep. 370°), Anthrazen (341°) und Phthalsäureanhydrid (284°). Das Glühen wurde in einem

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **52**, 301—313, 1928.

** Das Elektrolytkupfer besorgte uns freundlicherweise Herr Dipl.-Ing. K. Hanser, Osnabrück. Als Anhalt für die Reinheit diente die elektrische Leitfähigkeit. Ein offenbar unreines Elektrolytkupfer verhielt sich viel ungleichmäßiger und brauchte bei allen Reckgraden rund fünfmal so lange, bis es rekristallisiert war.

elektrisch beheizten, 40 cm hohen Messinggefäß von 10 cm Durchmesser mit 80 cm langem Kühlrohr von 3 cm Durchmesser vorgenommen. Das Volumen der siedenden Flüssigkeit betrug also rund das 400fache des Stabvolumens.

Die gedehnten Stäbe wurden bestimmte Zeiten den Siedebädern ausgesetzt, wodurch sie entsprechend Fig. 1 bis zu einer gewissen Stelle rekristallisierten. Da der rekristallisierte Teil nicht scharf in den nicht rekristallisierten übergeht, wurde als Kriterium eingetretener Rekristallisation diejenige Stelle geschätzt, an der, nach der Staboberfläche beurteilt, der Stabquerschnitt rund $^1/_2$ bis $^3/_4$ rekristallisiert war. Nach einiger Übung konnte diese Schätzung meist auf einige Millimeter genau durchgeführt und durch Messung des Abstandes von einer Nullmarke festgelegt werden. Wesentlich ungenauer wird die Schätzung, wenn die rekristallisierte Zone sich an einem Ende des Stabes befindet. Die ersten und letzten Messungen sind daher in Tabelle 1 bis 3 und Fig. 2 eingeklammert. Das angewandte Verfahren schließt naturgemäß gewisse subjektive Störungen nicht aus, die aber nach dem Verlauf der Kurven in Fig. 2 von geringer Bedeutung sein dürften. Die Querschnittsverminderung dieser Rekristallisationsgrenze wurde dann einem Schaubild entnommen,

Tabelle 1. Rekristallisation eines gedehnten konischen Kupferstabes in siedendem Phthalsäureanhydrid. (284°.)

Stab	Glühdauer Min.	Rekristallisierte Länge mm	Querschnittsverminderung %	Bemerkungen
7	25	(7)	(18,4)	Konische Länge 150 mm
	30	(10)	(18,0)	
	40	16	17,3	
	50	20	16,8	
	60	24	16,45	
	70	29	15,9	
	80	33	15,5	
	90	36	15,25	
	100	39	15,05	
	120	43	14,8	
	140	47	14,5	
	160	50	14,3	
	200	57	13,9	
	250	64	13,5	
	300	67,5	13,3	
	400	77	12,8	
	500	83	12,5	
	600	90	12,2	
	700	97	11,9	
	900	107	11,5	
	1100	118	11,1	
	1400	128	10,7	

Tabelle 2. Rekristallisation gedehnter konischer Kupferstäbe in siedendem Anthrazen. (341°.)

Stab	Glühdauer Min.	Rekristallisierte Länge mm	Querschnittsverminderung %	Bemerkungen
1	3	(75)	(14,5)	Konische Länge 200 mm
	6	95	13,7	
	9	130	12,4	
	12	155	11,5	
	15	165	11,1	
	18	175	10,7	
	23	182?	10,5?	
	28	192	10,1	
	34	200	9,8	
	40	(205)	(9,6)	
2	20	?	?	Konische Länge 200 mm
	25	(5)	(9,8)	
	30	8	9,75	
	36	14	9,6	
	42	20	9,5	
	50	33	9,2	
	60	45	9,0	
	70	59	8,7	
	80	72	8,5	
	100	100	8,0	
	120	113	7,75	
	140	122	7,6	
	170	141	7,35	
	200	153	7,15	
	240	167	6,9	
	285	181	6,7	
	340	(200)	(6,4)	
3	500	—	—	Konische Länge 200 mm
	550	(8)	(5,85)	
	600	18	5,7	
	700	32	5,5	
	800	45	5,35	
	900	57	5,2	
	1000	66	5,1	
	1100	77	5,0	
	1300	(~ 90)	(4,85)	

Tabelle 3. Rekristallisation gedehnter konischer Kupferstäbe in siedendem Anthrachinon. (370°.)

Stab	Glühdauer Min.	Rekristallisierte Länge mm	Querschnittsverminderung %	Bemerknngen
4	5	(~ 40)	(12,1)	Konische Länge 150 mm
	$9^3/_4$	95	9,9	
	$11^3/_4$	109	9,5	
	$13^3/_4$	122	9,0	
	16	134	8,6	
	18	145	8,25	
	20	153	7,95	

Stab	Glühdauer (Min.)	Rekristallisierte Länge (mm)	Querschnittsverminderung (%)	Bemerkungen
5	2	(~3)	(14)	Konische Länge 150 mm
	4	13	11,9	
	6	19	11,0	
	8	24	10,2	
	10	30	9,5	
	12	33	9,2	
	16	40	8,5	
	20	46	8,0	
	25	50	7,7	
	30	55	7,3	
	35	60	7,0	
	40	65	6,8	
	50	70	6,45	
	60	74	6,2	
	80	81	5,8	
	100	87	5,5	
	120	92	5,3	
	160	104	4,95	
	200	111	4,75	
	250	118	4,5	
	300	126	4,25	
	400	134	4,0	
	500	(141)	(3,8)	
6	23	(18)	(8,2)	Konische Länge 150 mm
	26	24	7,7	
	29	28	7,4	
	32	33	7,1	
	35	35	6,9	
	38	38	6,7	
	43	41	6,5	
	50	44	6,3	
	60	47	6,1	
	70	50	5,9	
	80	53	5,75	
	90	57	5,5	
	100	62	5,3	
	120	64	5,2	
	140	70	5,0	
	160	75	4,8	
	180	78	4,7	
	200	83	4,55	
	220	85	4,4	
	240	89	4,3	
	260	95	4,15	
	280	99	4,05	
	320	102	3,95	
	360	104	3,85	
	400	110	3,7	
	450	115	3,5	
	500	120	3,35	
	612	125	3,2	
	800	128	3,05	
	1000	134	2,9	
	1200	(137)	(2,8)	

in dem die gemessenen Werte der Querschnittsverminderung über der Stablänge (nach dem Dehnen) aufgetragen und wegen ihrer Streuung durch eine Ausgleichskurve ersetzt waren. Zu bemerken ist noch, daß die kurzen Glühzeiten nicht genau angebbar sind, da sie sich auf den Aufenthalt im Bade bei vollem Sieden beziehen. Die Wirkung des Anheizens bis zur vollen Temperatur durch rund 10 Min. Einhängen in das Kühlrohr und durch das nach dem Eintauchen erst etwa $^1/_2$ Min. später

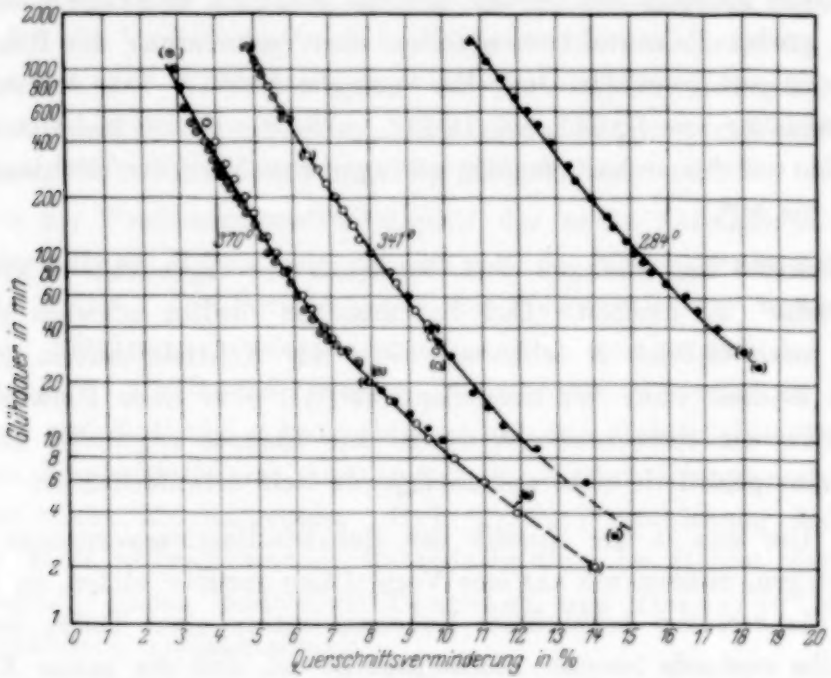


Fig. 2. Ergebnis von Rekristallisationsversuchen an konischen Kupferstäben.

siedende Bad erhöht die wirksame Glühdauer um einen geringen Betrag, der aber bei Glühzeiten über 10 Min. vernachlässigbar sein dürfte.

Als Ergebnis der in Tabelle 1 bis 3 niedergelegten Messungen ist in Fig. 2 die „Rekristallisationszeit" bei verschiedenen Reckgraden (Querschnittsverminderungen) und Temperaturen aufgetragen. Die Darstellung ist in halblogarithmischem Maßstab vorgenommen, um die großen Unterschiede in den Rekristallisationszeiten hervortreten zu lassen. Zunächst zeigt sich, daß verschiedene Stäbe bei verschieden starker Konizität zum gleichen Ergebnis führen. Der festgestellte Effekt ist also hauptsächlich vom Reckgrad allein abhängig, während z. B. die Art der Veränderung des Reckgrades über der Stablänge einflußlos ist, was von vornherein nicht zu erwarten war.

Aus Fig. 2 ersehen wir, daß die übliche technische Vorstellung von einer Rekristallisationstemperatur („Rekristallisationsschwelle") nicht so

aufgefaßt werden darf, daß es eine Temperaturgrenze gibt, unterhalb der eine Rekristallisation nicht stattfindet. Nach dem Verlauf der Kurven zu urteilen, müßte bei einer noch so niedrigen Temperatur innerhalb ausreichend langer Zeit Rekristallisation eintreten. Nur infolge des großen Temperatureinflusses ist die Rekristallisationsgeschwindigkeit bei niedrigen Temperaturen so gering, daß man für praktische Verhältnisse wenigstens von einem Rekristallisationsintervall sprechen kann. Nach Fig. 2 bewirken 10° Temperaturänderung in dem praktisch in Frage kommenden Gebiet großer Rekristallisationszeiten eine Veränderung der Rekristallisationszeit auf rund das Doppelte bzw. die Hälfte. Eine Verlängerung der Glühdauer von $^1/_2$ Std. auf 10 Std., also um das 20fache, entspricht dann also nur der verhältnismäßig geringen Erhöhung der Glühtemperatur um 40 bis 50°.

Ähnliche Bemerkungen sind bezüglich des sogenannten „kritischen Reckgrades" zu machen. Daß bei manchen Stoffen schwach gereckte Proben nach üblicher Anschauung nicht zur Rekristallisation gebracht werden können, ohne den Schmelzpunkt (Al) oder einen Umwandlungspunkt (Fe) zu überschreiten*, dürfte nur dadurch begründet sein, daß hierzu eine praktisch nicht aufzubringende Zeit erforderlich ist.

2. Um nun in die Kinetik des Rekristallisationsvorganges weiter einzudringen, müssen wir uns eine Vorstellung darüber bilden, in welcher Weise die von uns beobachtete Rekristallisation eines Teiles der Staboberfläche zustande kommt. Sichergestellt ist, daß die neuen Kristalle vor den verformten durch ein ungestörtes Kristallgitter scharf ausgezeichnet sind**. Es bilden sich also, wie allgemein angenommen wird***, aus den verformten Kristallfragmenten zunächst sehr kleine ungestörte Kristallbereiche, Keime oder Kerne, die dann in ihre verformte Umgebung hineinwachsen, bis sie sich gegenseitig berühren. Hier interessieren nun insbesondere die Fragen nach dem zeitlichen Ablauf der Keimbildung und des Kristallwachstums.

Für den Mechanismus der Keimbildung sind zwei Möglichkeiten denkbar. Entweder sind die Keimstellen durch die Deformation so weit vorgebildet, daß mit dem Aufbringen einer zur Rekristallisation führenden Temperatur von allen solchen Keimstellen aus das Wachstum sogleich

---

* Vgl. R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **42**, 283—301, 1927.

** Dieselben, a. a. O.

*** C. Chappel, Ferrum **13**, 6—27, 1925; Journ. Iron Steel Inst. **89** (I), 460—502, 1914; G. Masing, ZS. f. Metallkde. **12**, 457—498, 1920.

beginnt. Von dieser Annahme geht Hanemann* bei seinen Berechnungen der Rekristallisationsgrößen aus. Oder aber die Keime bilden sich in Zeitabständen, nach irgendeinem statistischen Gesetz, so daß die Keimbildung in Anlehnung an Tammanns** Vorstellung von der Kristallisation aus dem Schmelzfluß durch eine Keimbildungsgeschwindigkeit oder Kernzahl, d. h. die Anzahl der Keime in der Zeit- und Volumeneinheit, bestimmt wird. Ein solcher Ablauf wird in erster Näherung zu erwarten sein, wenn die Entstehung eines Keimes dadurch gegeben ist, daß die bei der Verformung zurückgebliebene Energie durch die zusätzliche Energie der Wärmebewegung von Zeit zu Zeit an irgendwelchen Stellen auf den bei der Bildung eines neuen Gitters zur Überwindung einer Energieschwelle notwendigen Betrag gehoben wird***.

Von der Wachstumsgeschwindigkeit der neuen Kristalle haben wir uns anderseits zu fragen, wie sie sich mit der Vergrößerung der neuen Kristalle ändert. Die Berechnungen von Hanemann**** ergeben eine konstante Flächenwachstumsgeschwindigkeit, also eine mit der Wurzel aus der Zeit abnehmende lineare Wachtumsgeschwindigkeit. Auch Polanyi und Schmid† beobachteten bei der Rekristallisation eines einzelnen Zinnkristalls eine Abnahme in der Fortschreitungsgeschwindigkeit der neuen Kristallgrenze. Und für die Verschiebung der Korngrenzen nach abgeschlossener Rekristallisation im Gebiet der Kornvergröberung finden schließlich Tammann und Dreyer†† ebenfalls eine allmähliche Verlangsamung.

Danach ist also zumindestens der Mechanismus der Keimbildung bisher noch ungeklärt. Aber auch die Angaben über die Rekristallisationsgeschwindigkeit sind für eine zahlenmäßige Auswertung nicht ausreichend. Zudem ergibt z. B. das Gesetz von Hanemann die unwahrscheinliche Tatsache, daß das Wachstum der Kristalle im Zeitpunkt 0 mit unendlich großer (linearer) Geschwindigkeit beginnt.

Es erschien daher eine von allen Annahmen unabhängige Verfolgung des Kristallwachstums bei der Rekristallisation notwendig. Dies geschah

---

* a. a. O.

** G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen. Leipzig; vgl. auch P. A. Thiessen und E. Triebel, ZS. f. anorg. Chem. **179**, 267—276, 1929; P. A. Thiessen, ZS. f. anorg. Chem. **180**, 57—64, 110—114, 1929.

*** R. Becker, ZS. f. techn. Phys. **7**, 547—565, 1926; L. Prandtl, ZS. f. angew. Math. **8**, 85—106, 1928; U. Dehlinger, Ann. d. Phys. (5) **2**, 749—793, 1929.

**** a. a. O.

† M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **32**, 684—712, 1925.

†† a. a. O.

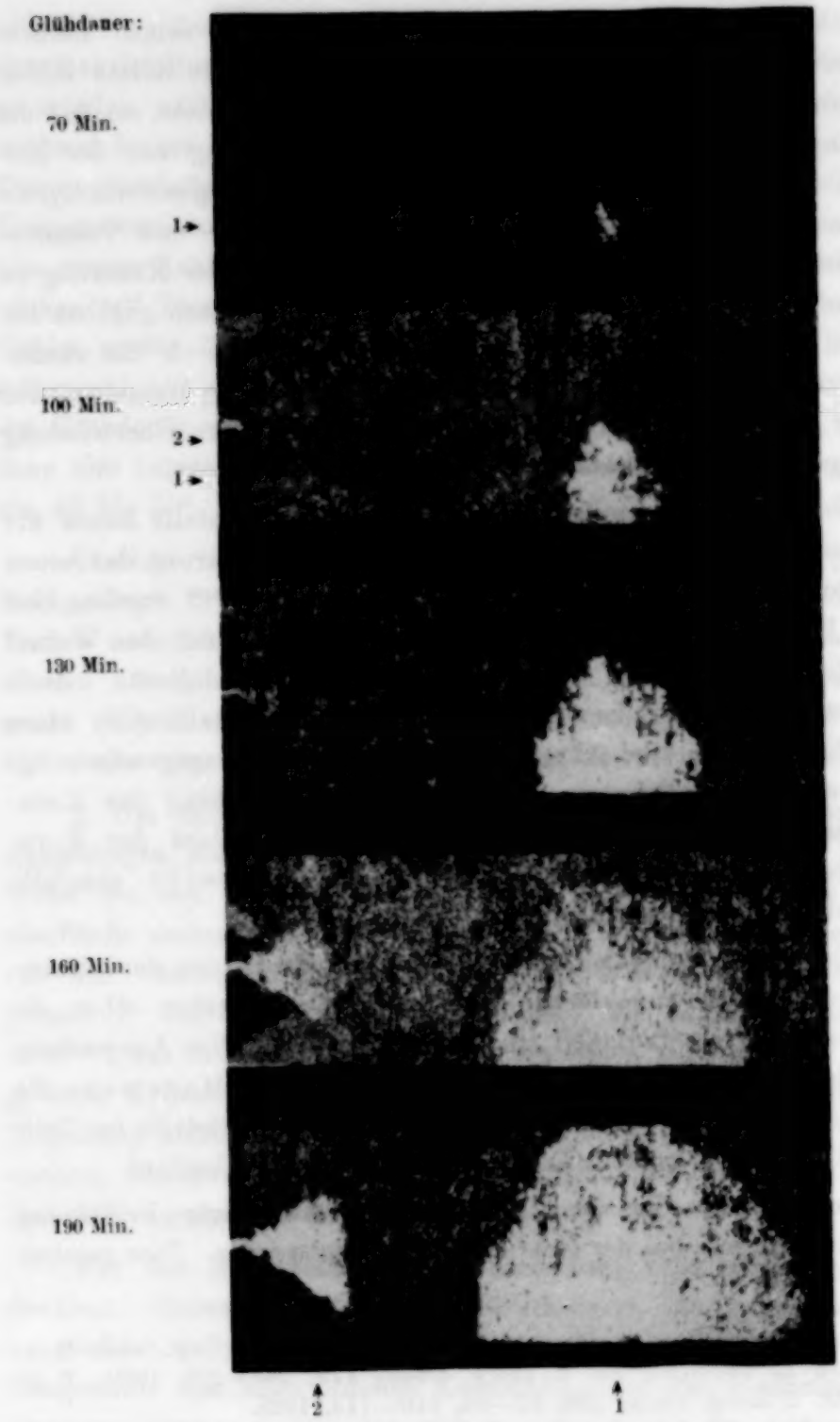


Fig. 3. Aluminiumstab Nr. 5 während der Rekristallisation bei 370° (2 mal vergrößert).
Reckgrad von Kristall 1 = 9,3 %
2 = 9,8 %
3 = 9,0 %

Glühdauer:
220 Min.
220 Min.
(andere
Beleuchtung)
3
250 Min.
280 Min.
340 Min.
400 Min.
2
1
3

nach einer Reihe von ergebnislosen Versuchen auf folgendem Wege. Bei gedehnten, schwach konischen Flachstäben aus Aluminium konnte das Wachstum einiger größerer Kristalle in allen Einzelheiten verfolgt werden. Bei etwa 10% Dehnung bildeten sich bei 370° rund 10 mm große Kristalle im Laufe von einigen Stunden. Die Kristalle in dem bei 500% eine halbe Stunde geglühten Ausgangsmaterial hatten etwa $^1/_{100}$ bis $^1/_{10}$ mm Durchmesser.

Die ursprünglich 1,5 mm dicken Stäbe mußten stark abgeätzt werden; zunächst einseitig bis zur Mitte, damit die Dicke des Stabes bei der Messung der Kristallgröße nicht wesentlich ins Gewicht fiel, dann nach

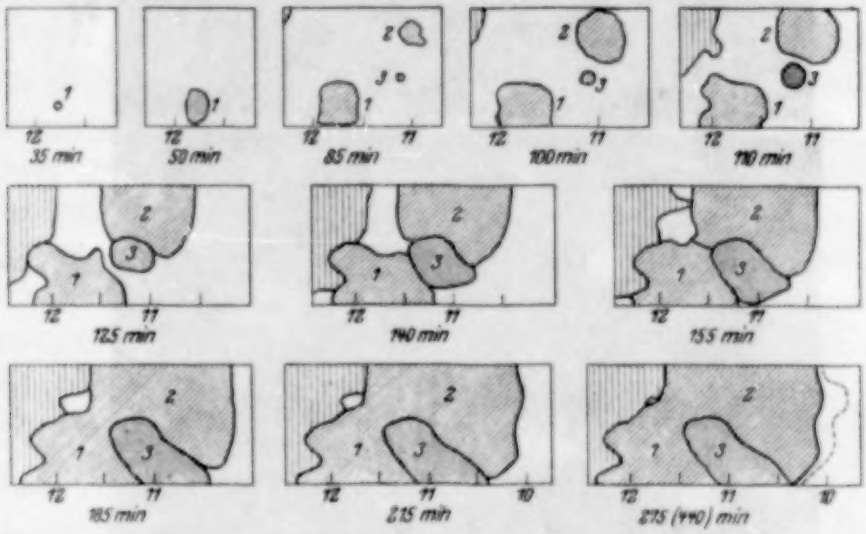


Fig. 4. Nachzeichnungen eines Aluminiumstabes während der Rekristallisation. (Nat. Größe)
Kristalle 1 und 2 hatten fast gleiche Orientierung.
Reckgrad bei Marke 12 = 9,6%
11 = 9,2%
10 = 8,8%

jeder einzelnen Glühung, um die jedesmal an der Oberfläche zurückgebliebenen kleinen Kristalle zu beseitigen (vgl. Fig. 3)*. Hierdurch wurden die Versuche leider frühzeitig beendet.

Fig. 3 zeigt nun in photographischer Wiedergabe einen einzelnen Kristall nach verschiedenen Zeiten, der sich weitgehend ungestört im gedehnten Stabe (Nr. 5) ausbreiten konnte, bis an seiner Grenze ein anderer, neuer Kristall entstand. Die dunklen Stellen im Kristall, die seine Umrisse verwischen, rühren von unvollkommen weggeätzten Oberflächenkristallen her. Fig. 4 gibt ferner schematisch die Umrisse von drei Kristallen nach verschiedenen Zeiten wieder, welche in einem

* Vgl. R. Karnop und G. Sachs, a. a. O.

anderen Stabe (Nr. 4) in einigem Abstand voneinander entstanden waren. Zunächst erkennt man aus Fig. 3 und 4, daß in der Tat an einigen Stellen kleine neue Kristalle entstehen, welche die Bezeichnung Keime oder Kerne durchaus verdienen. Diese vergrößern sich dann, bis sie den Stabrand oder andere Kristalle berühren, womit dann das Wachstum in dieser Richtung bei den hier in Frage kommenden Zeiten praktisch zum Stillstand kommt.

Aus den Umrissen der Kristalle in Fig. 3 und 4 kann auch gut ihr Wachstum zahlenmäßig festgestellt werden. Dabei ist es meist zweckmäßig, die zuletzt größte Abmessung, die also am längsten gewachsen ist, zu verfolgen, was auf schätzungsweise $^2/_{10}$ mm genau möglich ist. Die durch Ausmessen ermittelten Werte für die in Fig. 3 und 4 kenntlich gemachten Kristalle sind in Tabelle 4 zusammengestellt und in Fig. 5 und 6 aufgetragen.

Tabelle 4. Größenänderungen von Aluminiumkristallen bei der Rekristallisation (370°).

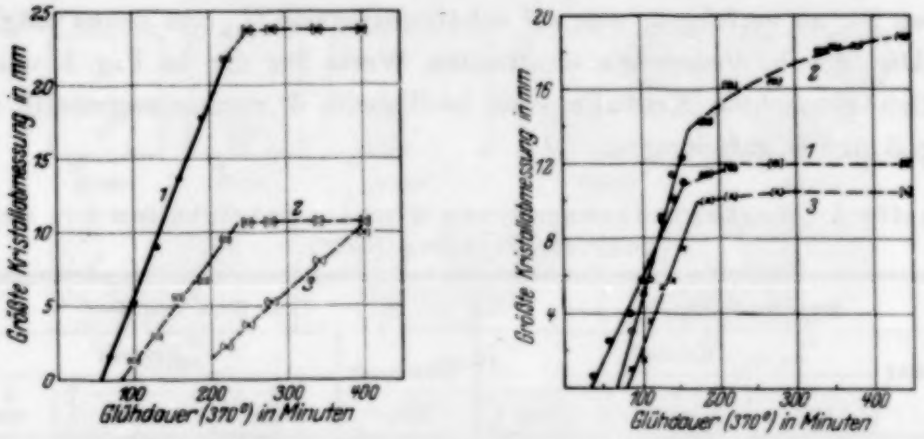
Stab Nr. 5 (Fig. 3)				Stab Nr. 4 (Fig. 4)			
Glühdauer	Kristall			Glühdauer	Kristall		
Min.	1 mm	2 mm	3 mm	Min.	1 mm	2 mm	3 mm
70	1,7	—	—	35	0,6	—	—
100	5,3	(1,3)	—	58	2,5	—	—
130	9,0	(3,0)	—	85	4,0	3,0	1,0
160	13,7	(5,7)	—	100	5,8	5,0	1,5
190	17,7	(6,7)	—	110	6,7	5,8	3,6
220	(21,7)	(9,0)	(2,3)	125	9,0	9,2	5,4
250	[23,7]	[10,7]	(3,7)	140	10,1	11,5	5,8
280	[23,7]	[10,7]	(5,3)	155	11,0	12,3	7,5
340	[23,7]	[10,7]	(8,0)	185	(11,4)	(14,3)	(10,0)
400	[23,7]	[10,7]	(10,0)	215	(11,9)	(16,2)	(10,2)
				275	[12,0]	(16,4)	(10,5)
				335	—	(18,0)	—
				350	—	(18,2)	—
				380	—	(18,3)	—
				440	[12,0]	[18,5]	[10,5]

In runden Klammern ( ): Wachstum einseitig gehemmt.
In eckigen Klammern [ ]: Wachstum allseitig gehemmt.

Fig. 5 und 6 lassen nun erkennen, daß die Kristalle nach verschiedenen Zeiten sichtbar werden und dann bei ungestörtem oder einseitigem Wachstum ihre Abmessungen linear mit der Zeit vergrößern*.

* Der gekrümmte Verlauf bei Kristall 2, Stab Nr. 4 (Fig. 6) erklärt sich wohl daraus, daß der Kristall allmählich in schwächer verformtes Material hineinwächst.

Extrapoliert man den linearen Verlauf über die kurze, der Beobachtung schwer zugängliche Zeit vor dem ersten festgestellten Auftreten des Kristalls nach der Kristallgröße 0 hin, so erhält man als Abszissenwert die wahrscheinliche Geburtszeit des Kristallkeims. Kristallkeime entstehen danach also erst nach gewissen Zeiten. Diese Zeiten tragen das Merkmal einer statistischen Gesetzmäßigkeit. Zum Beispiel traten die Kristalle 1, 2 und 3 in Fig. 4 bei annähernd gleichem Reckgrad (9,2 bis 9,5 %)* nach 34, 68 und 80 Min. auf. Nach etwa 105 und 145 Min. konnte dann in der Nähe noch je ein weiterer neuer



Stab Nr. 5. Stab Nr. 4.

Fig. 5 und 6. Größenänderung von Aluminiumkristallen während der Rekristallisation.

Kristall festgestellt werden. Nach rund 150 Min. waren die Kristalle bis auf eine kleine Stelle zusammengewachsen, die erst nach 300 Min. verschwunden war, ohne daß sich anscheinend darin ein weiterer Keim gebildet hatte. In diesem Stabe wurde nur noch ein weiterer Keimkristall in einem schwächer gedehnten Bereich (8,3 %) nach 335 Min. beobachtet, der sich langsam vergrößerte (2 mm in 2 Stdn.) Ein genauerer Aufschluß über die Keimbildungsgeschwindigkeit bleibt einer weiteren Untersuchung vorbehalten.

Die lineare Wachstumsgeschwindigkeit dieser Kristalle ist anderseits weitgehend von der Zeit unabhängig. Wir können diesen Befund auch so ausdrücken, daß während der Rekristallisation ein neuer Kristall in der Zeiteinheit eine seiner Oberfläche proportionale Anzahl von Atomen des verformten Materials seinem Kristallgitter anlagert. Die in dieser Zeit vor sich gehende Entfestigung erweist sich also, in Übereinstimmung

* Die Dehnung der Stäbe ist nicht ganz gleichmäßig und vielleicht auf $\pm$ 0,3 % genau angebbar.

mit früheren Beobachtungen*, als praktisch ohne Einfluß auf den Rekristallisationsvorgang. Nach vollständiger Rekristallisation kommen schließlich die Kornänderungen praktisch zum Stillstand, d. h. sie werden dann von einer geringeren Größenordnung.

Bemerkenswert sind noch die Tatsachen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit an Stellen gleichen Reckgrades nichtsdestoweniger in gewissen Grenzen verschieden ist, z. B. bei den Kristallen 1, 2 und 3 nach Fig. 4 rund 0,045, 0,055 und 0,035 mm/min, und daß auch die entstehenden Kristalle zunächst meist als unregelmäßige Vielecke erscheinen.

Es läßt sich demnach als Grundlage für weitere Betrachtungen annehmen, daß die Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von der Zeit unabhängig ist. Was die Kernzahl anbetrifft, so steht fest, daß die Einführung einer solchen Größe begründet ist. Ob sie von der Zeit unabhängig ist, wobei sie naturgemäß auf das jeweils noch vorhandene verformte Volumen zu beziehen ist, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Jedenfalls dürfte diese einfache Annahme fürs erste zulässig sein.

3. Wir können nunmehr an die Berechnung der Kernzahl und Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Reckgrad und Glühtemperatur herangehen. Ist c die Kernzahl und w die Wachstumsgeschwindigkeit, die wir etwa der kubischen Symmetrie des Kupfers entsprechend in drei aufeinander senkrecht stehenden Richtungen wirken lassen, so bilden sich im jeweils unrekristallisierten Volumen $V_0 - V$ ($V_0 =$ Volumen zur Zeit 0) im Zeitpunkt t und Zeitintervall dt die Zahl $(V_0 - V)\,c\,.\,dt$ Kerne. Diese haben im Zeitpunkt t_1 das Volumen:

$$dV = (V_0 - V)\,.\,c\,.\,dt\,.\,w^3\,(t_1 - t)^3.$$

Und das von $t = 0$ bis $t = t_1$ rekristallisierte Gesamtvolumen ergibt sich aus:

$$\int_0^{V_1} \frac{dV}{V_0 - V} = \int_0^{t_1} c\,w^3\,(t_1 - t)^3\,dt,$$

$$\ln \frac{V_0}{V_0 - V_1} = \frac{c\,w^3}{4} \cdot t_1^4. \qquad (1)$$

Diese Gleichung gilt natürlich nur, solange nicht die neugebildeten Kristalle sich gegenseitig in ihrem Wachstum behindern. In Wirklichkeit wird ja nach einiger Zeit eine solche Wachstumsbehinderung eintreten und das Volumen langsamer als entsprechend Gleichung (1) anwachsen.

* R. Karnop und G. Sachs, ZS. f. Phys. **52**, 301—313, 1928. Die Rekristallisation einzelner Kristalle kann jedoch durch eine Entfestigung stark verzögert werden, vgl. F. Koref, ZS. f. Metallkde. **17**, 213—220, 1925.

Von welchem Zeitpunkt ab dieser Einfluß ins Gewicht fällt, läßt sich vorläufig nicht übersehen; und es sei daher angenommen, daß er für unsere Rechnungen vernachlässigt werden darf. In weiteren Untersuchungen wird auch dieser Frage genauer nachgegangen werden.

Aus unseren Beobachtungen ist entsprechend Fig. 1 die Zeit t_1 bekannt, in der das Volumen $V_1 \sim 0{,}5\ V_0$ rekristallisiert ist.

Für die Bestimmung der beiden Geschwindigkeitskonstanten c und w der Rekristallisation wird noch eine zweite Gleichung benötigt. Diese erhalten wir aus der Korngröße der jeweils größten*, d. h. zuerst gebildeten Kristalle, deren Lineardimension nach der Zeit t_1:

$$d = 2\,w\,t_1 \tag{2}$$

sein muß.

Die Bestimmungsgleichungen für die Kernzahl c und Wachstumsgeschwindigkeit w lauten dann endlich:

$$c = 32\,\frac{\ln \dfrac{V_0}{V_0 - V_1}}{d^3 \cdot t_1}, \tag{3}$$

$$w = \frac{d}{2\,t_1}. \tag{4}$$

Die Korngröße im Fixpunkt unserer Beobachtung war schwer feststellbar, da bei Kupfer die neugebildeten Kristalle unregelmäßige Korngrenzen besitzen und von Zwillingsstreifen durchsetzt sind. Immerhin ließ sich schätzen, daß die Abmessungen d der größten Kristalle etwa 0,2 bis 1 mm betrugen. Ein Einfluß der Glühtemperatur war dabei nicht zu beobachten. Und zwar fällt die Korngröße entsprechend der bekannten Gesetzmäßigkeit um so größer aus, je kleiner der Reckgrad (Querschnittsverminderung) q ist. Im vorliegenden Falle, wo q zwischen 0,03 und 0,18 schwankte, können wir den einfachen Ansatz machen, daß die Korngröße umgekehrt proportional dem Reckgrad ist, womit wir zumindest die Größenordnung der gesuchten Größen erhalten:

$$d \sim \frac{K_1}{q}. \tag{5}$$

---

* Die größten Kristalle müssen auch deshalb ins Auge gefaßt werden, weil bei Betrachtung der Oberfläche ein darunter liegender Kristall nicht seine volle Größe zeigt.

Die Korngröße ist bekanntlich in starkem Maße von nebensächlichen Faktoren, besonders von Verunreinigungen, abhängig. Aus Gleichung (3) und (4) folgt, daß solche Faktoren in außerordentlich starkem Maße die Keimzahl beeinflussen müssen, die Wachstumsgeschwindigkeit dagegen verhältnismäßig wenig.

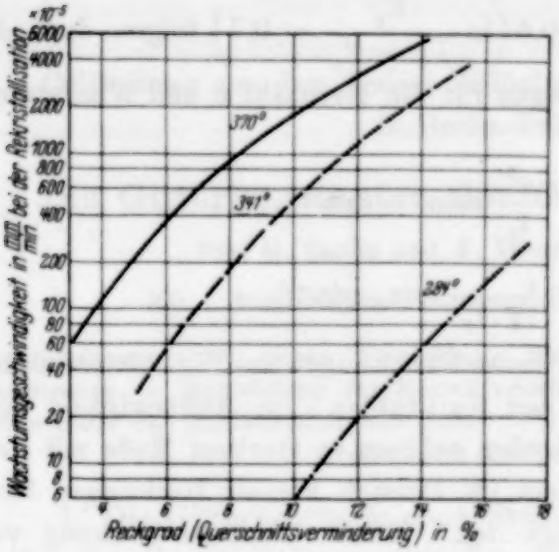


Fig. 7.
Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von Kupfer vom Reckgrad.

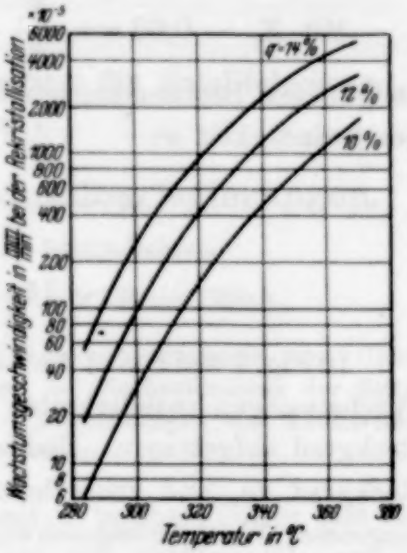


Fig. 9. Abhängigkeit der Wachstumsgeschwindigkeit bei der Rekristallisation von Kupfer von der Temperatur.

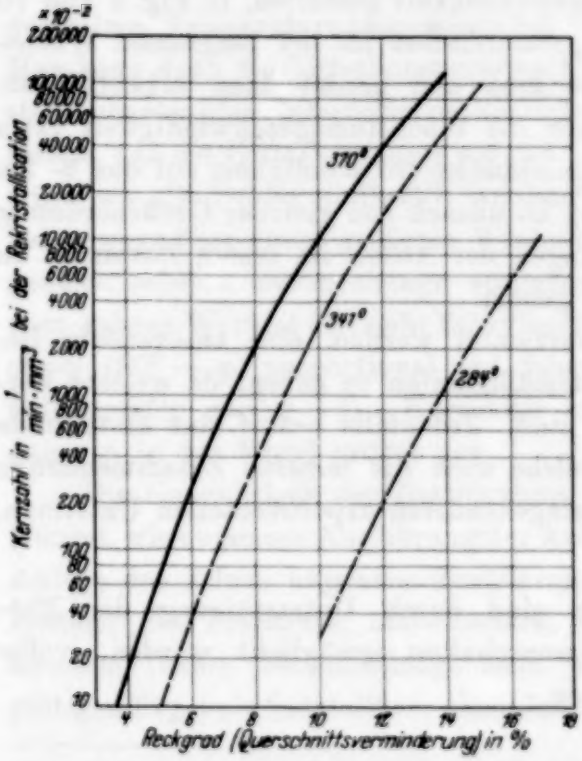


Fig. 8.
Abhängigkeit der Kernzahl bei der Rekristallisation von Kupfer vom Reckgrad.

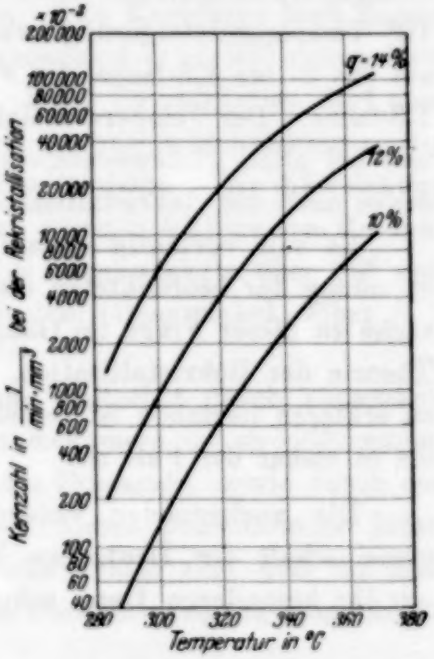


Fig. 10. Abhängigkeit der Kernzahl bei der Rekristallisation von Kupfer von der Temperatur.

Mit $K_1 \sim 0{,}03$ mm, $\frac{V_1}{V_0} \sim 0{,}5 \left(\ln \frac{V_0}{V_0 - V_1} \sim 0{,}7\right)$ folgen dann die endgültigen Bestimmungsgleichungen für die Kernzahl c und Wachstumsgeschwindigkeit w:

$$c \sim 80 \cdot 10^4 \cdot \frac{q^3}{t_1} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{mm}^{-3},$$

$$w \sim 15 \cdot 10^{-3} \frac{1}{q \cdot t_1} \cdot \text{mm} \cdot \text{min}^{-1}.$$

In Fig. 7 und 8 sind die nach diesen Gleichungen aus Fig. 2 berechneten Wachstumsgeschwindigkeiten w und Kernzahlen c in Abhängigkeit vom Reckgrad aufgetragen. Beide Größen nehmen in starkem Maße mit dem Reckgrad zu, und zwar besonders im Bereich kleiner Reckungen bzw. langsamer Wachstumsgeschwindigkeiten. Eine zusätzliche Reckung von 1% erhöht die Wachstumsgeschwindigkeit im untersuchten Bereich auf das 2- bis 1,3-fache, die Kernzahl auf das 4- bis 1,7-fache. Ein einfacher Zusammenhang mit dem Reckgrad läßt sich vorläufig nicht erkennen.

Die Temperaturabhängigkeit der Größen ist, soweit es die vorliegenden Versuche mit einiger Zuverlässigkeit gestatten, in Fig. 9 und 10 wiedergegeben. Auch der Temperatureinfluß ist bei langsamen Wachstumsgeschwindigkeiten besonders groß und nimmt dann erheblich ab. 10^0 Temperatursteigerung erhöhen die Wachstumsgeschwindigkeit etwa auf das 2- bis 1,3-fache, die Keimbildungsgeschwindigkeit auf das 3- bis 1,3-fache. Der Temperatureinfluß ist danach von gleicher Größenordnung wie bei allen Platzwechselvorgängen der Atome im festen Zustande, zu denen auch die Rekristallisation gehört.

Es soll vorläufig darauf verzichtet werden, eine theoretische Begründung der beobachteten Gesetzmäßigkeiten zu geben, da weitere Versuche zu dieser Frage im Gange sind. Jedenfalls bedarf eine umfassende Theorie der Rekristallisation, welche auch die feineren Zusammenhänge zu erklären imstande ist, einer eingehenderen experimentellen Unterlage, als es bisher der Fall ist.

Die vorliegenden Versuche sind durch Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften ermöglicht worden, wofür wir ihr besonderen Dank schulden.

(Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Berlin-Dahlem.)

Die Gitterkonstanten der Gold-Silberlegierungen.

Von **G. Sachs** und **J. Weerts** in Berlin-Dahlem.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1930.)

Beschreibung einer neuen Vorrichtung zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten. — Berechnung der Korrekturfunktion. — Neubestimmung der Gitterkonstanten der Mischkristallreihe Gold–Silber. — Abweichungen vom Additivitätsgesetz nach kleineren Werten.

1. Die Gitterkonstante eines Stoffes mit kubischem Gitter läßt sich mit hoher Genauigkeit aus den Interferenzen mit größtem Glanzwinkel bestimmen. Mit passender Strahlung erreicht man bei vielen Stoffen Glanzwinkel um 80°. Die meisten Fehlerquellen, welche die Absolutgenauigkeit der Gitterkonstantenbestimmung beeinträchtigen, lassen sich als Abstandsfehler auffassen. Es sind dies z. B. die Unsicherheit der Abstandsmessung selber, die mittlere Eindringungstiefe der Röntgenstrahlen, die Schrumpfung des Films, Temperaturunterschiede bei den Ausmessungen der Filme usw. Man kann dann die Gitterkonstante nach van Arkel* mit Hilfe der nächst stark abgelenkten Interferenzen korrigieren. Die Korrektur läuft darauf hinaus, daß die Gitterkonstante auf den Glanzwinkel $\varphi = 90^0$ extrapoliert wird, wo alle Fehler einflußlos werden**. Diese Extrapolation darf aber keineswegs über einen größeren Winkelbereich ohne Berücksichtigung der geometrischen Zusammenhänge vorgenommen werden. Die Abweichung vom wahren Wert ist vielmehr für zylindrisch gespannte Filme dem Produkt $\operatorname{ctg}\varphi \cdot (90^0 - \varphi)$ proportional und daher bei Glanzwinkeln über 80° verhältnismäßig gering. Die Korrektur nach dem Glanzwinkel selber fällt dagegen in der Regel größer aus.

Die Genauigkeit der Bestimmung kann weiterhin durch apparative Mängel, wie ungenaue Ausführung der Aufnahmekamera und unvollkommene Anlage des Films, ungenaue Zentrierung des Präparats, sowie durch den Zustand des Präparats, insbesondere, wenn dieses punktförmige Interferenzen liefert, beeinträchtigt sein. Solche Fehler sind erst am endgültigen Ergebnis feststellbar, ohne daß eine Berücksichtigung möglich ist.

---

* A. E. van Arkel, ZS. f. Krist. **67**, 235—238, 1928; vgl. auch Frhr. v. Göler und G. Sachs, Metallwirtschaft **8**, 671—680, 1929.

** Vgl. G. Kettmann, ZS. f Phys. **53**, 198—209, 1929.

Es wurde daher eine Vorrichtung entworfen, welche die zuletzt angeführten Fehlerquellen vermeidet. Sie ist außerdem durch besonders einfache Handhabung und hohe Intensität der gelieferten Interferenzen ausgezeichnet. Ein schmaler lichtdicht verpackter Filmstreifen F wird darin entsprechend

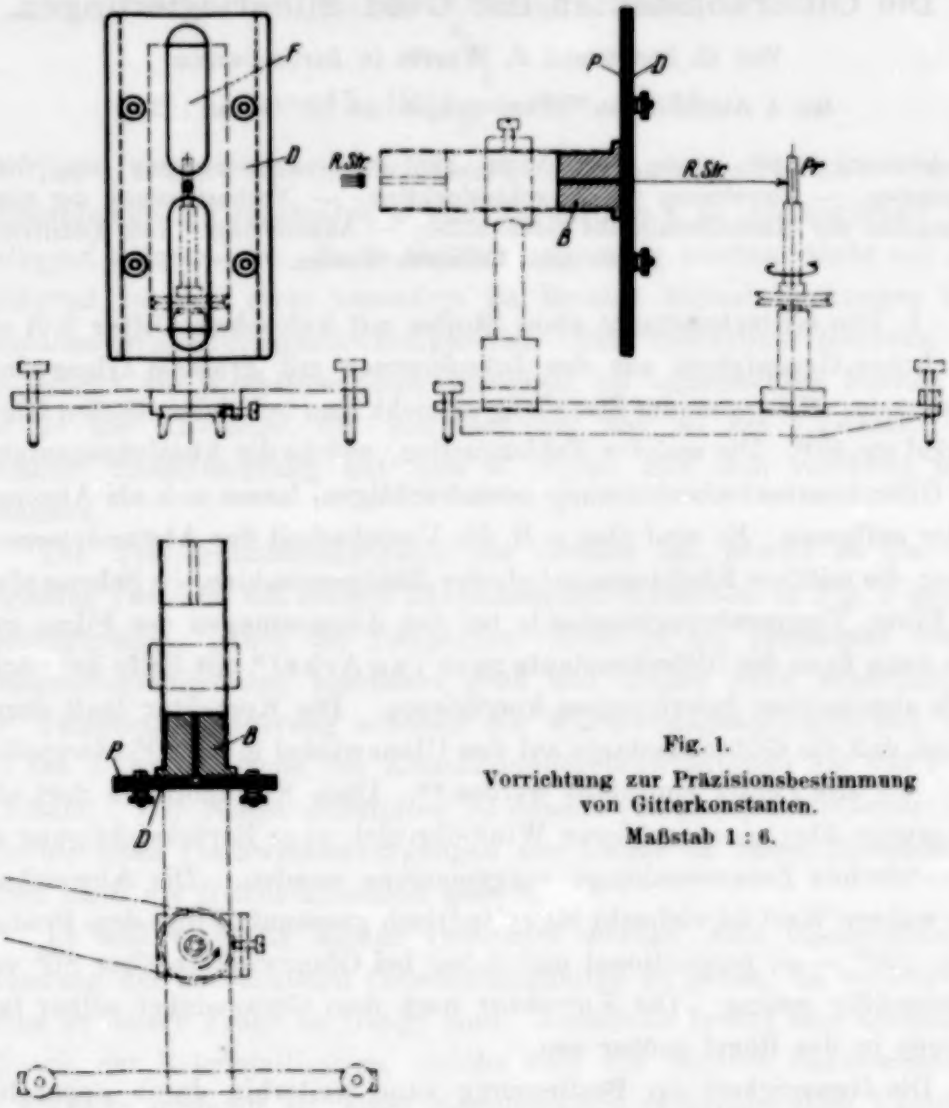


Fig. 1.
Vorrichtung zur Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten.
Maßstab 1 : 6.

der schematischen Skizze (Fig. 1) auf eine genau senkrecht zum Röntgenstrahl eingerichtete und mit der Blende B ein für allemal fest verschraubte Platte P durch eine entsprechend konstruierte Deckplatte D glatt aufgedrückt. Das Präparat Pr kann nunmehr in einem beliebigen Abstand, der zweckmäßig so groß gehalten wird, daß die Filmgröße gut ausgenutzt ist, in den Strahlengang gesetzt werden. Fig. 2 zeigt ein Lichtbild der versuchsfertigen Einrichtung.

Der Abstand wird etwa auf 0,1 mm genau eingestellt. Eine genauere Feststellung des Abstandes ist nicht erforderlich, da sich ja die Korrektur darauf erstreckt. Die Korrekturfunktion berechnet sich für unsere Anordnung wie folgt.

Es sei A der in die Rechnung eingesetzte Abstand der Oberfläche der Probe von der Mitte des Films, l der gemessene Abstand der Mitten

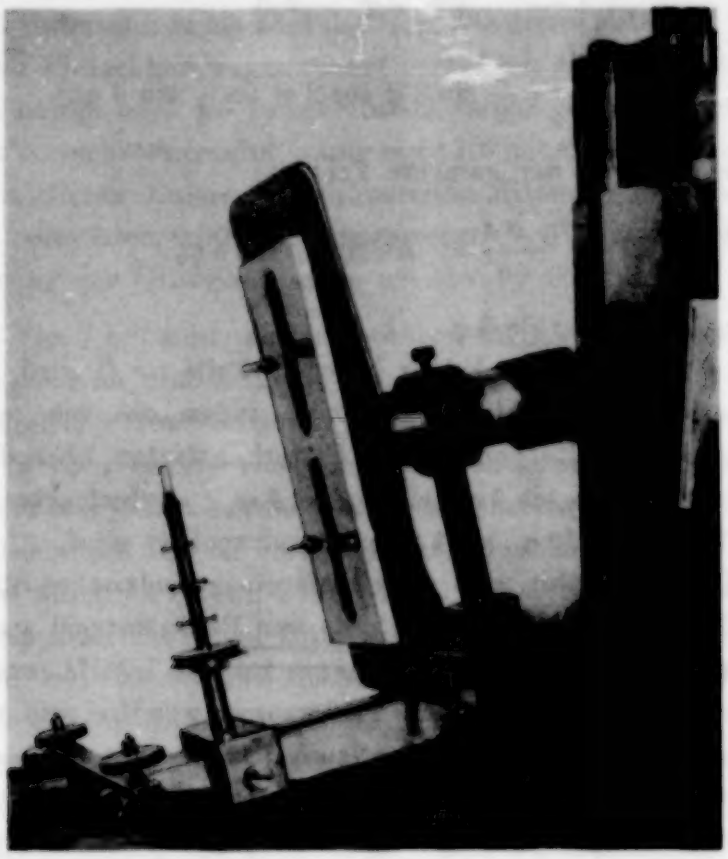


Fig. 2. Versuchseinrichtung.

der symmetrisch zum Röntgenstrahl gelegenen Linien, φ der Glanzwinkel Korrigieren lassen sich nach dem oben Gesagten nur Abstandsfehler, d. h. solche Fehler Δl, welche den Abständen der Linienmitten proportional sind. Es ist dann:

$$\Delta l = c l, \tag{1}$$

$$\frac{l/2}{A} = \operatorname{tg}(180^0 - 2\varphi) = -\operatorname{tg} 2\varphi. \tag{2}$$

Die Gitterkonstante berechnet sich nach der bekannten Formel:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \varphi} \tag{3}$$

Dies ergibt für einen möglichen Fehler Δa der Gitterkonstante die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{\Delta a}{a} = -\operatorname{ctg}\varphi \cdot \Delta\varphi. \tag{4}$$

$\Delta\varphi$ ergibt sich aus Gleichung (2) mit (1):

$$\frac{\Delta l}{2A} = -\frac{2\Delta\varphi}{\cos^2 2\varphi} = \frac{cl}{2A} = -c \cdot \operatorname{tg} 2\varphi$$

zu:

$$\Delta\varphi = \frac{c}{2} \sin 2\varphi \cos 2\varphi = \frac{c}{4} \sin 4\varphi. \tag{5}$$

Und schließlich wird der gesuchte Fehler:

$$\frac{\Delta a}{a} = K \cdot \operatorname{ctg}\varphi \cdot \sin 4\varphi, \tag{6}$$

also proportional $\operatorname{ctg}\varphi \sin 4\varphi$.

Da für $\varphi = 90^0$ der Fehler in jedem Falle $= 0$ wird, läßt er sich in einfacher Weise graphisch bestimmen, indem die aus verschiedenen Linienabständen $l_1, l_2 \ldots$ ermittelten Gitterkonstanten über den dazugehörigen Werten $\operatorname{ctg}\varphi_1 \sin 4\varphi_1$, $\operatorname{ctg}\varphi_2 \cdot \sin 4\varphi_2 \ldots$ aufgetragen werden und auf $\varphi = 90^0$, d. h. $\operatorname{ctg}\varphi \cdot \sin 4\varphi = 0$ extrapoliert wird.

Als Präparat wählt man vorteilhaft ein zylindrisches Stäbchen von mehreren Millimetern Durchmesser, das den Röntgenstrahl ganz abdeckt und zentrisch gedreht wird, sodaß stetig geschwärzte Interferenzstreifen entstehen. Die Oberfläche des Objekts muß ganz einwandfrei sein, sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung (Sollzusammensetzung, frei von Oxyden usw.), als auch des mechanischen Zustandes. Scharfe, unverwischte Interferenzkreise ergeben nur Proben, die nach der Bearbeitung gut geglüht werden*. Ein geeigneter Zustand der Oberfläche kann etwa durch Abschmirgeln und Anlassen auf geeignete Temperaturen erhalten werden. Mit Rücksicht auf die Einfachheit der Versuchsdurchführung sind vorläufig einige Unvollkommenheiten in Kauf genommen, sodaß noch nicht die größte auf diesem Wege erreichbare Genauigkeit erzielt ist. So ist die Verwendung eines doppelseitig begossenen Films** hier störend, da die rückseitigen Schwärzungen schwächer als die der Vorderseite sind und die Ringe

---

* A. E. van Arkel, Physica **5**, 208—212, 1925; A. E. van Arkel und W. G. Burgers, ZS. f. Phys. **48**, 690—702, 1928; Frhr. v. Göler und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **19**, 410—411, 1927.

** Es wurden „Lauefilme" der I. G. Farben benutzt, die uns in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt wurden.

daher einseitig verwaschen erscheinen. Dies hat weiterhin die unangenehme Folge, daß das Auswertungsergebnis in unkontrollierbarer Weise von der Intensität der Aufnahme abhängig ist. An sich lassen sich die Linienabstände jeder Einzelaufnahme mit Hilfe eines Komparators auf $\pm$ 0,1 mm reproduzierbar ausmessen. Bei einem Abstand von rund 80 mm und Glanzwinkel um 80° ergibt dies im vorliegenden Falle eine Genauigkeit in der Gitterkonstante von $\pm$ 0,0002 Å. Verschiedene Aufnahmen am gleichen Präparat ergaben aber Unterschiede bis über das Doppelte dieses Betrages. Dabei war aber auch der Einfachheit wegen darauf verzichtet, die Versuchstemperatur konstant zu halten oder die Temperaturschwankungen zu berücksichtigen. Die mittlere Versuchstemperatur betrug etwa 20° mit Abweichungen bis $\pm$ 5°. Bei einem mittleren linearen Ausdehnungskoeffizienten der Gold–Silberlegierungen von etwa 0,000015 entsprechen $\pm$ 5° Temperaturänderung einer Änderung der Gitterkonstanten um etwa $\pm$ 0,0003 Å.

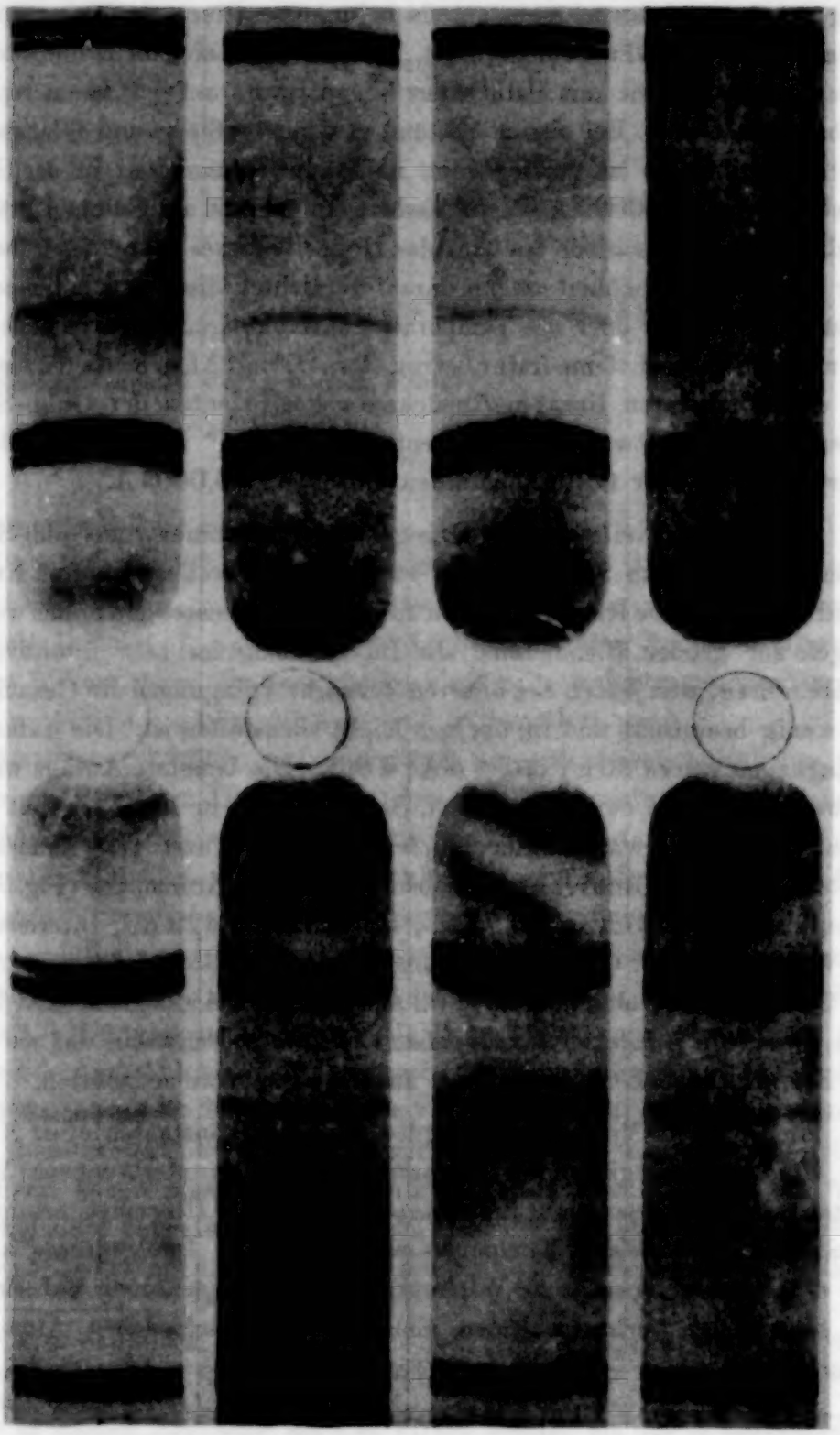
Die in Fig. 3 teilweise wiedergegebenen Aufnahmen von Gold–Silberlegierungen sind an Stäbchen von rund 4 mm Durchmesser mit Kupferstrahlung durch eine Rundblende von 1,5 mm Durchmesser gewonnen worden. Wegen der großen Blende sind die Interferenzkreise sehr intensiv, aber ziemlich breit, was jedoch bei unseren Versuchsbedingungen die Genauigkeit nur wenig beeinflußt und im übrigen leicht abzustellen ist. Die Aufnahmebedingungen waren 35 kV eff., 9 mA., 4 Std. Die benutzte Anlage war ein Halbwellenapparat der Firma Rich. Seifert & Co. in Hamburg mit einer Phönixröhre mit wagerechter Kupferantikathode und vier Lindemannfenstern, die ohne Glühventil betrieben wurde. Die Aufnahmen (Fig. 3) enthalten die 511 (333) $K\alpha_2$-, 511 $K\alpha_1$-, 422 $K\alpha_2$- und 422 $K\alpha_1$-Interferenzen. Die Wellenlänge der Cu-$K\alpha_1$-Strahlung wurde mit 1,537 29 Å angesetzt, die der Cu-$K\alpha_2$- Strahlung mit 1,541 02 Å.* Auf den Aufnahmen sind ferner noch die 440 $K\beta$-Interferenzen vorhanden, aber so schwach, daß sie nicht mit der erforderlichen Genauigkeit ausgemessen werden konnten.

2. Mit dieser Vorrichtung wurden die Gitterkonstanten einer Anzahl von Gold–Silberlegierungen bestimmt. Diese ununterbrochene Mischkristallreihe ist besonders interessant wegen der Übereinstimmung der Gitterkonstanten beider Komponenten auf 0,2 %. Infolgedessen konnte hier eine etwaige spezifische Wirkung der Legierungsbildung unbeeinflußt von dem sonst vorherrschenden Einfluß der verschiedenen Atomgröße erwartet werden.

---

* R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927, S. 97.

Atom-% Ag: 0 10 32 50



Gew.-% Ag: 0 6 20 35

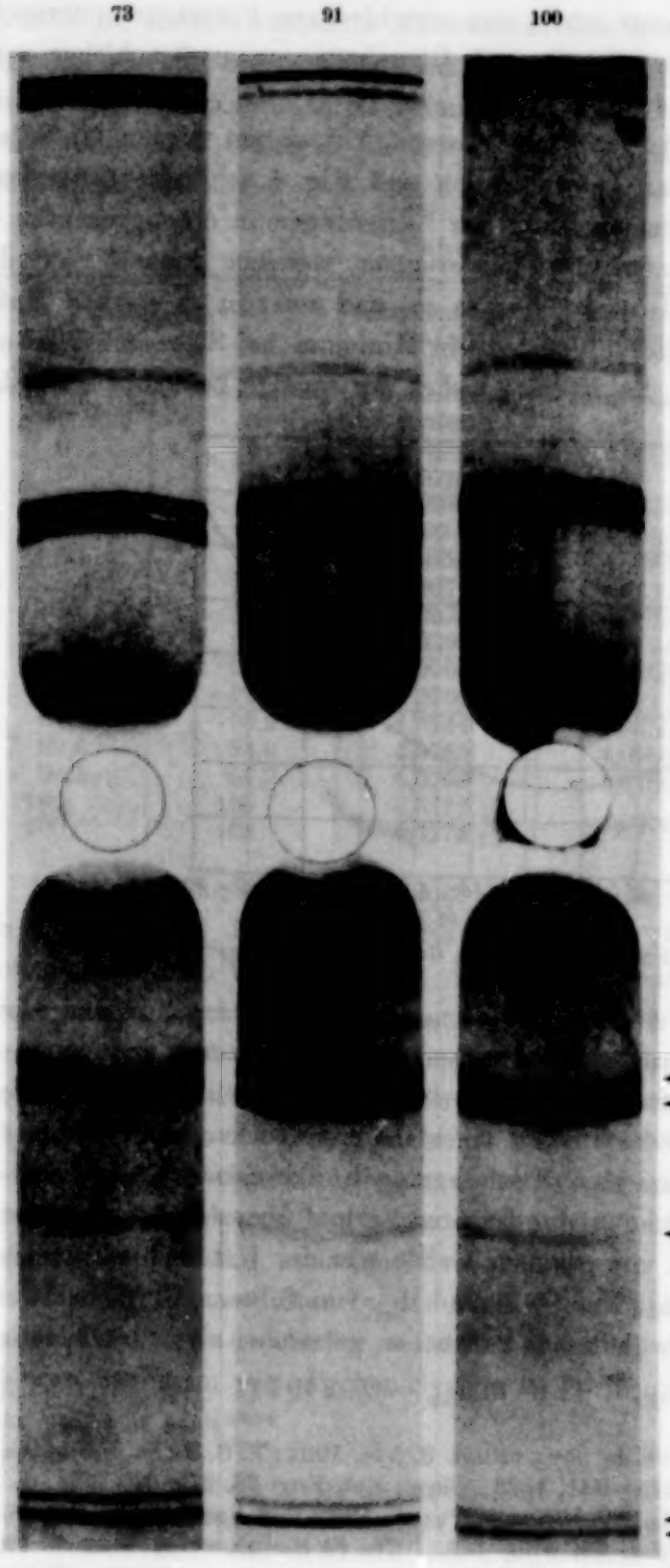


Fig. 3.
Präzisionsaufnahmen einiger Gold–Silberlegierungen.

Diese Reihe ist zwar schon von verschiedenen Forschern untersucht worden*, aber die Genauigkeit und Übereinstimmung der bisher vorliegenden Angaben ist sehr gering.

Fig. 3 gibt eine Auswahl aus unseren Aufnahmen wieder. Tabelle 1 bringt das Ergebnis der Auswertungen und Fig. 4 zeigt die Gitterkonstanten über der Zusammensetzung der Legierungen in Atomprozenten.

Die Gitterkonstanten der Legierungen weichen danach von der Mischungsregel nach kleineren Werten ab, und zwar in so starken Maße, daß die Kurve der Gitterkonstanten ein Minimum bei Silbergehalten um 30 Atom-% aufweist. Es ist dies bisher der einzige bekannte Fall, daß

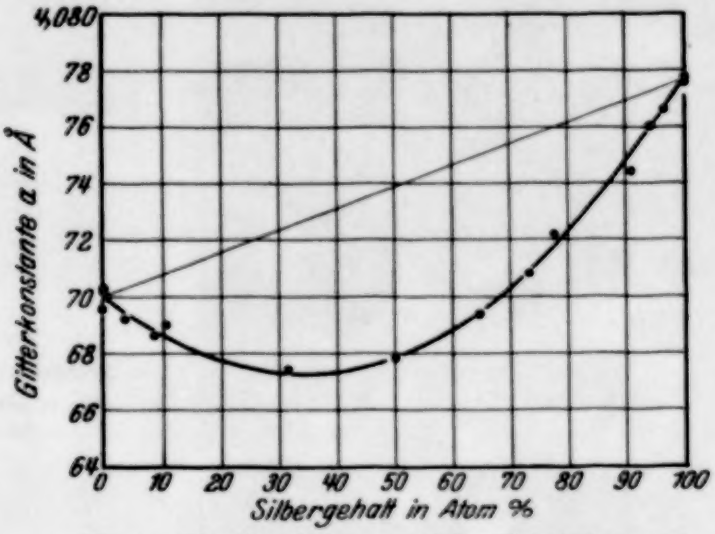


Fig. 4. Gitterkonstanten von Gold—Silberlegierungen.

Mischkristalle kleinere Gitterkonstanten als die kleinere der beiden gleich kristallisierenden Komponenten besitzen. Die Erfassung durch irgendeine Mischungsregel versagt daher in diesem Falle vollständig, während in anderen Fällen Abweichungen zu kleineren Werten vielfach als der Ausdruck einer komplizierten Mischungsregel angesehen wurden.

Die größte Abweichung vom linearen Verlauf über den Atomprozenten ist mit 0,0060 Å etwa von gleicher Größe wie der Unterschied zwischen den Gitterkonstanten a_{Au} von Gold und a_{Ag} von Silber. Die Einzelwerte passen sich gut einer gewöhnlichen Parabel an, gehorchen also der Gleichung:

$$a = k \cdot a_{Ag} + (1 - k)\, a_{Au} - 0{,}0240\, k\,(1 - k), \qquad (7)$$

* P. Scherrer, Arch. sc. phys. et nat. **3**, 544, 1921; E. C. Bain, Trans. Amer. Inst. Min. Met. Eng. **68**, 625—641, 1923; Chem. Met. Eng. **28**, 21—24, 1923; L. W. McKeehan, Phys. Rev. **21**, 380, 1923; H. Weiss, Proc. Roy. Soc. (A) **108**, 643—654, 1925; H. Jung, ZS. f. Krist. **64**, 413—429, 1926; S. Holgersson, Ann. d. Phys. (4) **79**, 35—54, 1926.

worin k die Konzentration in Atombruchteilen des Silbers ist. Tabelle 1 zeigt die Übereinstimmung der nach dieser Formel berechneten Gitterkonstanten mit den experimentell gefundenen. Die Abweichungen sind nicht gesetzmäßig und betragen im Mittel $\pm$ 0,0002 Å, was der erwarteten Genauigkeit entspricht.

Tabelle 1.

Silbergehalt*		Gitterkonstante a (bei 20°)	Berechnet nach Gleichung (7) a_r	Abweichung $a_r - a$
Gew.-%	Atom-%	Å	Å	Å
0	0	4,0695		
0	0	4,0702	4,0700**	—
0	0	4,0704		
2,0	3,5	4,0692	4,0694	+ 0,0002
4,9	8,5	4,0686	4,0687	+ 0,0001
6,1	10,4	4,0690	4,0685	— 0,0005
19,9	31,3	4,0674	4,0672	— 0,0002
35,5	50,0	4,0678	4,0678	0,0000
49,9	64,5	4,0693	4,0694	+ 0,0001
59,9	73,0	4,0708	4,0708	0,0000
65,3	77,5	4,0722	4,0717	— 0,0005
84,8	90,9	4,0744	4,0750	+ 0,0006
89,6	93,9	4,0760	4,0758	— 0,0002
94,5	96,7	4,0766	4,0766	0,0000
100	100	4,0777	4,0776$_5$**	—
100	100	4,0776		

Die Legierungsbildung hat also bei den Gold–Silbermischkristallen eine Verringerung des Raumbedarfs zur Folge. Dies ist insofern überraschend, als nach Westgren*** eine solche Zusammenziehung auf chemische Verschiedenheit und Neigung zu Verbindungsbildung schließen läßt. Die gegenüber anderen Legierungsreihen sehr geringe Kontraktion in der Legierungsreihe der im periodischen System untereinander stehenden, und darum sehr nahe verwandten Elemente Silber und Gold wäre danach anscheinend auch als der Ausdruck einer, wenn auch geringen Affinität zwischen diesen Atomen anzusehen. Vielleicht besteht weiterhin ein gewisser Zusammenhang zwischen den Änderungen des Atomraumbedarfs und denen der Eigenschaften bei der Mischkristallbildung. Auch die Eigenschaften werden um so stärker verändert, je weiter die beiden legierungsbildenden Stoffe im periodischen System in horizontaler Richtung voneinander entfernt sind****.

* Außerdem bis 0,1 % Cu und etwas Fe.

** Zur Aufstellung der Gleichung (7) benutzter Mittelwert.

*** A. Westgren und A. Almin, ZS. f. phys. Chem. (B) **5**, 14—28, 1929.

**** Vgl. M. Hansen und G. Sachs, ZS. f. Metallkde. **20**, 151—152, 1928.

Bei Gold–Kupferlegierungen* und in einer neuerdings begonnenen Untersuchung auch bei Kupfer–Silberlegierungen mit hohem Silbergehalt ist allerdings eine Abweichung von der einfachen Mischungsregel zu höheren Werten festgestellt**. Da aber die Atome von Gold und Kupfer bzw. von Silber und Kupfer sehr verschiedene Größen haben, kann darin schon die Ursache der scheinbaren Vergrößerung des Raumbedarfs gesucht werden. Daß ferner die Gitterkonstanten von Molybdän–Wolframmischkristallen*** sich mit hoher Genauigkeit der einfachen Mischungsregel anpassen, erscheint danach als zufälliger Ausgleich mehrerer Faktoren, da es bisher der einzige Fall ist, in dem die einfache Mischungsregel in Untersuchungen hoher Genauigkeit bestätigt wurde.

Beim Entwurf der Versuchseinrichtung und der Durchführung der Röntgenuntersuchung hat uns Herr P. Möller in wertvoller Weise unterstützt.

Die Legierungen wurden uns versuchsfertig in großzügiger Weise von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt-Pforzheim, zur Verfügung gestellt, wofür wir besonders Herrn Dr. L. Nowack Dank schulden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften verdanken wir die Mittel zum Ausbau unserer Röntgenanlage.

---

* Vgl. A. E. van Arkel, Physica **6**, 64—69, 1926.

** Die Ergbnisse der Gitterkonstantenbestimmungen der Reihen Gold–Silber, Gold–Kupfer und Silber–Kupfer entsprechen nunmehr den bekannten Daten über die spezifischen Volumina, die, wenn auch mit großer Streuung, Abweichungen von der Mischungsregel in gleichem Sinne zeigen. Vgl. W. Guertler, Metallographie, Bd. 2, Abschnitt 5, Lieferung 1, S. 6, 30 u. 31, Berlin 1924.

*** A. E. van Arkel und J. Basart, ZS. f. Krist. **68**, 475—476, 1928.

Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften.

Von **R. Eisenschitz** und **F. London** in Berlin.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 10. Dezember 1929.)

Es wird ein systematisches Störungsverfahren entwickelt, welches die homöopolaren und die van der Waalsschen Kraftwirkungen in einheitlichem Zusammenhang umfaßt und die früheren Untersuchungen zur chemischen Bindung als erste Näherung enthält. Das Verfahren wird zur Bestimmung der van der Waalsschen Konstanten des atomaren Wasserstoffs angewandt.

Einleitung.

Bei der quantenmechanischen Untersuchung der dynamischen Wechselwirkung zwischen neutralen Atomen* hat es sich gezeigt, daß man zu einer qualitativ bereits vollständigen Übersicht der vorhandenen Reaktionsmöglichkeiten und in den einfachsten Fällen auch zu einer verhältnismäßig guten numerischen Approximation derselben gelangt, wenn man von einer ganz rohen Idealisierung ausgeht, wenn man nämlich die Atome gleichsam als in sich steife Gebilde betrachtet und also von der Tatsache abstrahiert, daß in Wirklichkeit die Atome sich durch wechselseitige Polarisation deformieren, welcher Umstand selbstverständlich eine gewisse Rückwirkung auf das Kräftespiel der Atome ausübt. Die hierbei begangene Vernachlässigung mochte zunächst damit entschuldigt sein, daß diese Idealisierung einen sehr typischen Zug des atomaren Kräftespiels gerade besonders deutlich hervortreten läßt, indem nämlich die so isolierten Mechanismen in nahen Zusammenhang mit den von der Chemie her bekannten Arten der sogenannten homöopolaren Valenzbetätigungen gebracht werden konnten. Man war imstande, bereits auf dieser Näherungsstufe zu einer qualitativ erschöpfenden Systematik sämtlicher von der Quantenmechanik gebotenen Reaktionsmöglichkeiten zu gelangen (welche in verschiedener Hinsicht reichhaltiger ist als die durch den Valenzformalismus der Chemie umschriebenen Möglichkeiten) und gleichzeitig zu übersehen, daß auch bei genauerer Approximation sich keine weiteren Möglichkeiten mehr zeigen können. Außerdem konnte wenigstens für die einfachsten Reaktionstypen gezeigt werden, daß die hierbei als homöopolare Valenzbetätigung gedeuteten Reaktionsweisen von der Quantenmechanik auch in dynamischer Hinsicht

* Eine Zusammenfassung hierüber: F. London, Naturw. 17, 516, 1929 (Planckfestschrift), woselbst weitere Literatur.

tatsächlich mit einem Absättigungsmechanismus ausgestattet werden, derart, daß beispielsweise ein nach dieser Auffassung einwertiges Atom wirklich mit derjenigen Kraft, durch welche es ein anderes Atom heranzieht, nicht in gleicher Weise gleichzeitig ein drittes zu binden vermag; und zwar wird zum Freimachen gebundener Valenzkräfte die Zufuhr einer gewissen Energiemenge von der Quantenmechanik gefordert, wesentlich in dem Sinne, wie sie von der Chemie beobachtet und als Aktivierungsenergie bezeichnet wurde*. Die so isolierten valenzartigen Kraftwirkungen nehmen exponentiell mit dem Abstand der Atome ab; sie haben eine verhältnismäßig geringe Reichweite.

Demgegenüber hatte die ältere Theorie der van der Waalsschen Kräfte gezeigt, daß auf Grund der klassischen Mechanik eine dynamische Wechselwirkung zwischen neutralen kugelsymmetrischen Atomen überhaupt nicht existiert, sofern von der gegenseitigen Beeinflussung ihrer inneren Bewegungen abgesehen wird**. Erst die Berücksichtigung der Polarisation liefert schwache, auf der Wechselwirkung induzierter Dipole beruhende Kräfte. Da für diese Kräfte theoretisch kein derartiger Absättigungsmechanismus vorauszusehen ist, wurden dieselben zwar nicht mit den chemischen Wirkungen der neutralen Atome, wohl aber mit den van der Waalsschen Anziehungskräften in Zusammenhang gebracht. Diese Kräfte nehmen mit dem Abstand R wie $1/R^7$ ab.

Die Existenz solcher Kräfte ist auch in der Quantenmechanik anzunehmen; sie wurden für Wasserstoffatome von Wang*** allerdings unter Vernachlässigung der chemischen Wirkungen berechnet****. Da die Polarisationskräfte ($\sim 1/R^7$) langsamer im Unendlichen verschwinden als die homöopolaren Bindungskräfte ($\sim e^{-\alpha R}$) und daher in großer Entfernung überwiegen, ist es von Wichtigkeit klarzustellen, mit

---

* F. London, Sommerfeldfestschrift, Leipzig 1928, S. 104; ZS. f. Elektrochem. **35**, 552, 1929.

** Man hat allerdings im Rahmen der Bohrschen Theorie hierbei nicht an kugelsymmetrische Atome gedacht. So legt Debye seiner Theorie (Phys. ZS. **21**, 178, 1920; **22**, 302, 1921) konstante Quadrupole und von diesen induzierte Dipolmomente zugrunde. Andererseits wurden in dieser Theorie die Wirkungen variabler Dipole, auf welche es bei uns in erster Linie ankommt, vernachlässigt, wennschon sie auch bei dem Bohrschen Modell vorhanden sind. Infolgedessen kann man die im folgenden betrachteten Kräfte, obgleich sie für die Quantenmechanik gar nicht so sehr spezifisch sind, nicht ohne weiteres mit den früheren Untersuchungen vergleichen.

*** S. C. Wang, Phys. ZS. **28**, 663, 1927.

**** J. C. Slater, Phys. Rev. **32**. 349, 1928, hat versucht, derartige $1/R^7$-Kräfte den Wirkungen erster Näherung einfach zu überlagern, was jedoch, wie aus folgendem hervorgehen wird, nur ein sehr grobes Verfahren ist.

welchem Rechte man die homöopolaren Effekte in der eben geschilderten Weise isoliert betrachten kann, und wie sich die verschiedenen interatomaren Kraftwirkungen im Zusammenhang einer systematischen Theorie einordnen und sich in Wirklichkeit überlagern.

Wir stellen uns im folgenden die Aufgabe, ein allgemeines Verfahren der sukzessiven Approximation der atomaren Wechselwirkungen zu entwickeln, welches sowohl die valenzartigen wie die van der Waalsschen Kräfte umfaßt. Im allgemeinen zeigen sich die direkten numerischen Methoden, wie etwa die des Ritzschen Verfahrens, den schwerfälligen Entwicklungen der Störungstheorie bei der Lösung einer konkreten Aufgabe ganz erheblich überlegen. Immerhin war es, soweit uns bekannt, bisher nicht möglich, mit ihrer Hilfe van der Waalssche Kräfte zu berechnen, und außerdem sind jene Methoden derart jeweils nur auf ein spezielles Problem zugespitzt, daß sie nicht geeignet sind, einen allgemeinen Überblick zu erschließen. Wir sind nicht der Meinung, daß das hier angewandte Verfahren nun dasjenige sei, mit welchem man in Zukunft ähnliche Rechnungen ausführen sollte; im Gegenteil hoffen wir gerade durch diese Arbeit vor Augen zu führen, mit welcher Dringlichkeit ein Ausbau praktisch brauchbarer Approximationsmethoden, etwa in der Richtung der Hartree-Slaterschen Gedanken, für weitere Anwendungen benötigt wird. Aber zunächst schien es uns jedenfalls notwendig, das in den früheren Arbeiten intendierte Näherungverfahren einmal konsequent zu entwickeln und es auf ein Beispiel, die Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome, wirklich anzuwenden.

Das Störungsverfahren muß offenbar so eingerichtet sein, daß es nicht bereits durch seinen Ansatz die Approximation starker Kräfte von kurzer Reichweite, welche sich im Unendlichen wie $e^{-\alpha R}$ verhalten, ausschließt. Dadurch verbietet sich von vornherein die Anwendung von Approximationen durch Reihenentwicklungen des Potentialoperators nach Potenzen von $1/R$ und überhaupt jedes Verfahren, welches von unendlich entfernten Atomen ausgeht. Denn dabei würden die Effekte der Resonanzaufspaltung bei noch so weit getriebener Approximation nicht zu erfassen sein. Wir werden vielmehr in engem Anschluß an die früheren Betrachtungen ausgehen von Atomen, welche sich bereits in endlicher Entfernung voneinander befinden, dabei zunächst von der gegenseitigen Deformation der Atome abstrahieren und diese erst im Verlauf des Störungsverfahrens bestimmen; und zwar ist es sinngemäß, auch für endlich entfernte Atome diejenige Überlagerung der Eigenfunktionen als Ausgangspunkt zu verwenden, in welche sich die Eigen-

funktionen bereits im Grenzfall beliebig schwacher Kopplung einstellen würden. Die so für endliche Entfernung der Atome definierten Funktionen sind aber keine Eigenfunktionen eines Eigenwertproblems, sie sind infolgedessen weder voneinander unabhängig noch orthogonal. Trotzdem lassen sich konvergente Reihenentwicklungen auch nach diesen Funktionen ausführen; das führt zu einigen Modifikationen des Störungsverfahrens, welches im übrigen aber nicht komplizierter als die übliche Methode und auch nicht sehr von ihr verschieden ist.

Kapitel I.

Das allgemeine Störungsverfahren für zwei beliebige Atome.

§ 1. Die Beschreibung des ungestörten Zustandes durch Pseudoeigenfunktionen. Das Störungsverfahren ist bereits weitgehend festgelegt durch die Forderung, als Ausgangspunkt und zur Reihenentwicklung die als bekannt vorausgesetzten Eigenfunktionen der einzelnen Atome zu benutzen*.

Es seien

$$\left.\begin{aligned} {}^{\mu}\psi_{k'}\,(1, 2, 3, \ldots, m), \\ {}^{\nu}\varphi_{k''}\,(m+1, m+2, \ldots, m+n) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

die Eigenfunktionen der einzelnen Atome unter Vernachlässigung des Elektronendralls. Hierbei beschreibt μ bzw. ν den Symmetriecharakter der Atome, also die Zahl der freien homöopolaren Valenzen bzw. bei Berücksichtigung des Elektronendralls die Multiplizität der Atomzustände; k' bzw. k'' kennzeichnet die übrigen Quantenzahlen. Wir wollen annehmen, daß außer der Entartung infolge der Gleichheit der Elektronen keine weitere Entartung besteht. Die Berücksichtigung der unter Umständen vorhandenen Richtungs- und sonstigen Entartungen böte im übrigen keine besonderen Schwierigkeiten.

Werden die beiden Atome zusammen als ein einziges System behandelt, zunächst unter Vernachlässigung einer dynamischen Wechselwirkung, so ist

$$\psi_{k'}\,(1, 2, \ldots, m)\,\varphi_{k''}\,(m+1, \ldots, m+n) = u_k\,(1, 2, 3, \ldots, m+n) \quad (2)$$

Eigenfunktion des Problems, welches bezüglich der Gruppe der $m!\,n!$ Permutationen der m ersten und n letzten Elektronen jeweils unter sich invariant ist. Die Eigenfunktion u_k und die aus ihr durch Permutation der Argumente von $\psi_{k'}$ bzw. $\varphi_{k''}$ unter sich hervorgehenden Funktionen definieren eine irreduzible Darstellung dieser Gruppe. Erst bei Berück-

* Siehe zum Folgenden F. London, ZS. f. Phys. **50**, 24, 1928.

sichtigung der atomaren Wechselwirkung werden alle $n+m$ Elektronen dem gleichen Potentialfeld ausgesetzt. Die Differentialgleichung des Problems wird nunmehr invariant gegenüber der umfassenderen Gruppe von $(n+m)!$ Permutationen sämtlicher Elektronen, welche die frühere Gruppe als Untergruppe enthält. Im Grenzfall sehr schwacher Kopplung der Atome setzen sich die Eigenfunktionen Φ des Gesamtsystems aus linearen Aggregaten der Funktion* $u_k(1, 2, \ldots, n+m) = u_k(I)$ und den aus ihr durch Permutation der Argumente hervorgehenden Funktionen zusammen:

$$\Phi_k = \sum_R^{(n+m)!} c_R u_k(R),$$

und zwar erweisen sich die Koeffizienten c_R in diesem Falle als die Gruppencharaktere ${}^{\lambda}\chi_R$ derjenigen irreduziblen Darstellung λ, welche dem Zustand des Gesamtsystems zugeordnet ist**. Letztere ist ihrerseits durch die Bedingung eingeschränkt, daß sie die irreduziblen Darstellungen der Untergruppen, welche den einzelnen Atomen zugeordnet sind, als irreduziblen Bestandteil enthalten muß. Es ist also

$${}^{\lambda}\Phi_k = \sum_R {}^{\lambda}\chi_R u_k(R) \tag{3}$$

zu schreiben; durch λ ist wesentlich die Art der Valenzbetätigung der betreffenden Reaktionsweise gekennzeichnet. Außer obigem ${}^{\lambda}\Phi_k = {}^{\lambda}\Phi_k(I)$ gehören zum gleichen Eigenwert sämtliche durch Permutation der Argumente aus ${}^{\lambda}\Phi_k(I)$ hervorgehenden Funktionen

$${}^{\lambda}\Phi_k(S) = \sum_R {}^{\lambda}\chi_R u_k(RS) = \sum_R {}^{\lambda}\chi_{RS^{-1}} u_k(R), \tag{4}$$

welche allerdings nicht alle voneinander unabhängig sind, sondern bereits durch ${}^{\lambda}\chi_I$ von ihnen dargestellt werden können. ${}^{\lambda}\chi_I$ ist der Grad der betreffenden Darstellung und wird als solcher mit f_λ bezeichnet.

Diese Funktionen Φ, welche die Lage der Atomschwerpunkte als Parameter enthalten, liefern eine korrekte Beschreibung des Zustandes bei sehr großer Entfernung der beiden Atome, und die Anzahl der für λ freistehenden Möglichkeiten gibt bereits eine erschöpfende Übersicht über die Gesamtheit der in Frage kommenden Reaktionsmöglichkeiten. Denn wenn bei zunehmender dynamischer Kopplung die Struktur der Atome auch gestört wird, der Darstellungscharakter der Eigenfunktion bleibt dabei unverändert.

---

* Wir bezeichnen mit I die identische Transformation.

** Siehe § 4.

Es ist daher sinngemäß, die Störung der Eigenfunktion durch eine Entwicklung nach den gemäß (4) überlagerten ungestörten Eigenfunktionen darzustellen. Denn diese Funktionen (4) haben bereits dieselbe Symmetrie wie die zu approximierenden Eigenfunktionen, und sie gehen in jene im Grenzfall unendlich weit entfernter Atome stetig über. Obwohl bei endlicher Entfernung die Φ_k selbst keine Eigenfunktionen eines Eigenwertproblems sind [vgl. Gleichung (39)], und sie demzufolge kein Orthogonalsystem bilden, kann dennoch eine konvergente Entwicklung der Störung nach diesen Funktionen — man mag sie Pseudoeigenfunktionen nennen — vorgenommen werden. Das soll im folgenden Abschnitt gezeigt werden.

§ 2. Die Entwicklung des gestörten Zustandes nach den Pseudoeigenfunktionen. Die Funktionen

$$u_k(I) = \psi_{k'}(1, 2, \ldots, m)\, \psi_{k''}(m+1 \ldots m+n)$$

bilden ein vollständiges und orthogonales Funktionensystem im Raum der Funktionen von $3(m+n)$ Veränderlichen. Man kann daher die durch Permutation der Argumente aus u_k hervorgehenden Funktionensysteme $u_k(R)$, welche ihrerseits für jedes feste R ein vollständiges Orthogonalsystem bilden, nach $u_k(I)$ entwickeln. Es ist offenbar

$$u_k(R) = \sum_l \Delta_{kl}^R u_l(I),$$

wobei wir setzen*

$$\Delta_{kl}^R = \int u_k(R)\, \overline{u_l(I)} = \int u_k(RS)\, \overline{u_l(S)} \tag{5}$$

und allgemein also

$$u_k(R) = \sum_l \Delta_{kl}^{R \cdot S^{-1}} u_l(S). \tag{6}$$

Die Matrizen Δ_{kl}^R liefern also eine unitäre Darstellung der Permutationsgruppe; denn aus (6) folgt durch beiderseitige Multiplikation mit $\overline{u_j(I)}$ und Integration

$$\left.\begin{aligned} &\sum_l \Delta_{kl}^{RS^{-1}} \Delta_{lj}^S = \Delta_{kj}^R, \\ \text{sowie}\quad &\sum_k \Delta_{kl}^R \overline{\Delta_{kj}^R} = \begin{cases} 0 & l \neq j \\ 1 & l = j \end{cases} \\ \text{oder}\quad &\overline{\Delta_{kl}^R} = \Delta_{lk}^{R^{-1}}. \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Es handelt sich im folgenden darum, eine Funktion $\mathfrak{S}(1, 2, \ldots, n+m)$ von bekannter Symmetrie nach Eigenfunktionen zu entwickeln; als solche

* Alle Integrale in dieser Arbeit sind über den $3(n+m)$-dimensionalen Konfigurationsraum zu erstrecken.

werden wir diejenigen angenäherten Eigenfunktionen Φ_k des Problems benutzen wollen, welche von derselben Symmetrie wie $\mathfrak{S}$ sind.

Die Symmetrie von ${}^{\lambda}\Phi$ drückt sich durch folgendes Transformationsgesetz aus: Man multipliziere (4) auf beiden Seiten mit ${}^{\lambda}\chi_S$ und summiere über S, dann erhält man wegen der Relation*

$$\sum_S {}^{\lambda}\chi_{RS^{-1}}\,{}^{\lambda}\chi_S = \frac{(n+m)!}{f_\lambda}\,{}^{\lambda}\chi_R \tag{8}$$

zunächst:

$$\sum_S {}^{\lambda}\chi_S\,{}^{\lambda}\Phi_k(S) = \frac{(n+m)!}{f_\lambda}\sum_R {}^{\lambda}\chi_R\,u_k(R),$$

$$= \frac{(n+m)!}{f_\lambda}\,{}^{\lambda}\Phi_k(I).$$

Es gilt somit, wenn wir noch beiderseits die Permutation R ausführen, folgendes Transformationsgesetz:

$${}^{\lambda}\Phi_k(R) = \frac{f_\lambda}{(n+m)!}\sum_S {}^{\lambda}\chi_S\,{}^{\lambda}\Phi_k(SR) = \frac{f_\lambda}{(n+m)!}\sum_S {}^{\lambda}\chi_{SR^{-1}}\,{}^{\lambda}\Phi_k(S),$$

oder auch, da hier $\chi_{P^{-1}} = \chi_P$,

$${}^{\lambda}\Phi_k(R) = \frac{f_\lambda}{(n+m)!}\sum_S {}^{\lambda}\chi_{RS^{-1}}\,{}^{\lambda}\Phi_k(S). \tag{9}$$

Die nach den ${}^{\lambda}\Phi_k$ zu entwickelnde Funktion $\mathfrak{S}$ soll das gleiche Transformationsgesetz (9) haben. Es soll also sein:

$$\mathfrak{S}(R) = \frac{f_\lambda}{(n+m)!}\sum_S {}^{\lambda}\chi_{RS^{-1}}\,\mathfrak{S}(S). \tag{10}$$

Die ${}^{\lambda}\Phi_k(R)$ von festem λ sind ersichtlich kein vollständiges Funktionensystem; denn man kann z. B. unmöglich etwa ein antisymmetrisches $\mathfrak{S}$ nach symmetrischen Funktionen ${}^{\lambda}\Phi_k(R)$ entwickeln. Aber für den Funktionenraum der Funktionen von gleicher Symmetrie wie die ${}^{\lambda}\Phi_k(R)$ kann man sich überzeugen, ist ${}^{\lambda}\Phi_k^R$ ein vollständiges Funktionensystem, ja sogar ein mehr als vollständiges Funktionensystem; es gibt nicht nur eine, sondern unendlich viele Entwicklungsweisen nach den ${}^{\lambda}\Phi_k(R)$.

Es bestehen nämlich außer den (endlichen) Relationen (9), welche zwischen Funktionen $\Phi_k(R)$ von gleichem k, aber verschiedenem R gelten**, noch unendlich viele weitere Relationen zwischen den $\Phi_k(R)$

* Siehe etwa J. Schur, Berl. Ber. 1905, S. 406 (VIII).

** Wir halten von jetzt ab den Darstellungsindex λ fest und lassen ihn weg, solange kein Mißverständnis möglich ist.

von verschiedenem Index k, welche auf dem Umstand beruhen, daß man die $u_k(R)$ nach den $u_k(S)$ gemäß (6) entwickeln kann. Seien nämlich α_i^S beliebige Konstanten, welche nur der Einschränkung unterliegen

$$\sum_S \alpha_i^S = 1 \quad \text{(für jedes } i\text{)}, \tag{11}$$

so bilde man die vierdimensionale Matrix

$$({}^1T(\alpha))_{ik}^{RQ} \equiv T_{ik}^{R\,Q^{-1}} = \frac{f}{(n+m)!} \sum_S \alpha_i^S \Delta_{ik}^{S^{-1}}\, {}^1\chi_{SRQ^{-1}}. \tag{12}$$

Es gelten dann die Relationen

$$\Phi_i(R) = \frac{f}{(n+m)!} \sum_{k,Q} T_{ik}^{RQ^{-1}}(\alpha)\, \Phi_k(Q), \tag{13}$$

wie man durch Einsetzen von (12) unter Verwendung von (6) und (8) leicht zeigt.

Sei also $\mathfrak{S}$ auf irgendeine Weise entwickelt nach $\Phi_i(R)$, etwa

$$\mathfrak{S} = \sum_{iR} \mathfrak{S}_i^R\, \Phi_i(R), \tag{14}$$

so kann man beliebig viele andere Entwicklungen angeben, indem man hierin die $\Phi_i(R)$ durch (13) ausdrückt. Es ist

$$\begin{aligned} \mathfrak{S} &= \sum_{iRkQ} \mathfrak{S}_i^R\, T_{ik}^{RQ^{-1}}(\alpha)\, \Phi_k(Q), \\ &= \sum_{kQ} \mathfrak{S}_k^Q(\alpha)\, \Phi_k(Q), \end{aligned}$$

wobei als Entwicklungskoeffizient der neuen Entwicklung

$$\mathfrak{S}_k^Q(\alpha) = \sum_{iR} \mathfrak{S}_i^R\, T_{ik}^{RQ^{-1}}(\alpha) \tag{15}$$

gesetzt wurde. Die Entwicklungskoeffizienten sind also durch die zu entwickelnde Funktion nicht eindeutig festgelegt, und zwar kann man zeigen, daß durch (15) die allgemeinste derartig mögliche Entwicklung definiert ist. Man kann insbesondere die Konstanten α_i^S so wählen, daß die Reihenentwicklung erst mit beliebig hohem Index i anfängt. Diese Vieldeutigkeit wäre allerdings belanglos, wenn das Resultat wesentlich nur von der zu entwickelnden Funktion abhängig wäre. Es liegt aber in der Besonderheit des Störungsproblems bei der Molekülbildung, daß bereits die Störungsenergie zweiter Näherung ganz erheblich davon abhängig wird, in welcher Form die Eigenfunktion in erster Näherung entwickelt wurde; und zwar dies nicht etwa in der Weise, daß Größen höherer Näherung vorweggenommen werden, sondern daß ganz fremde Größen eingeführt werden, die später erst wieder beseitigt werden.

Es wird sich also darum handeln, dasjenige Entwicklungsverfahren aufzusuchen, welches ohne unnötige Umwege auf das Ziel zusteuert, und als solches wird man eine Entwicklung suchen, welche die Approximation mit möglichst kleinen Koeffizienten etwa im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate vollzieht Eine solche Entwicklung kann man in der Tat angeben.

Wir bezeichnen mit ${}^{\lambda}\mathfrak{T}$ diejenige Matrix, welche aus der in (12) definierten Matrix ${}^{\lambda}\mathfrak{T}(\alpha)$ als Spezialfall hervorgeht, wenn man alle α_i^S gleich groß wählt:

$$({}^{\lambda}\mathfrak{T})_{i,k}^{R,Q} = {}^{\lambda}T_{ik}^{R\,Q^{-1}} = \frac{f}{(n+m)!^2}\sum_S \Delta_{ik}^{S^{-1}}\,{}^{\lambda}\chi_{SRQ^{-1}}. \tag{16}$$

Diese Definition hätte man auch durch die ihr gleichwertige ersetzen können:

$${}^{\lambda}T_{ik}^{R\,Q^{-1}} = \frac{f^2}{(n+m)!^2}\int {}^{\lambda}\Phi_i(R)\,\overline{{}^{\lambda}\Phi_k(Q)}. \tag{16'}$$

Man beweist leicht auf Grund dieser Definitionen die für das Folgende wichtige Relation*:

$${}^{\lambda}\mathfrak{T}^2 = {}^{\lambda}\mathfrak{T}. \tag{17}$$

Wir behaupten: Das Koeffizientensystem

$$\dot{\mathfrak{S}} = \mathfrak{S}\mathfrak{T}, \tag{18}$$

welches eine spezielle Wahl unter den in (15) definierten Entwicklungskoeffizienten darstellt, ist erstens durch (18) in invarianter Weise definiert, unabhängig davon, von welcher Entwicklung $\mathfrak{S}_i^R(\alpha)$ ausgegangen wird, und hat zweitens die Eigenschaft, diejenige Entwicklung zu sein, deren Koeffizienten die kleinste Summe der Absolutwertquadrate aufweisen.

---

* Die Größen ${}^{\lambda}T$ sind sogenannte „Einzeloperatoren", wie sie auch in den Untersuchungen von v. Neumann, Gött. Nachr. 1927, S. 1, 245, auftreten. In unserem Falle bewirken sie, auf eine beliebige Funktion von $(n+m)$ Variablen angewandt, die Projektion derselben auf denjenigen Unterraum des Funktionenraumes, welcher nur die Funktionen der durch λ gekennzeichneten Symmetrie enthält. Es gelten dementsprechend die leicht zu beweisenden Relationen:

$${}^{\lambda}\mathfrak{T}\,{}^{\mu}\mathfrak{T} = 0, \qquad \lambda \neq \mu. \tag{17a}$$

Wir schreiben hier und im folgenden fette lateinische bzw. deutsche Buchstaben für Tensoron bzw. Vektoren hinsichtlich beider Indexreihen und bezeichnen mit $(\mathfrak{R}, \mathfrak{S})$ das skalare Produkt $\sum_{k,Q}\mathfrak{R}_k^Q\,\overline{\mathfrak{S}_k^Q}$, entsprechend $\sum_{iQ}\mathfrak{S}_i^Q\,T_{ik}^{QP}$ mit $\mathfrak{S}\mathfrak{T}$ $(\equiv \tilde{\mathfrak{T}}\mathfrak{S})$ usw.

1. Aus der Definition von $T(\alpha)$ und T folgt nämlich

$$T(\alpha)\,T = T. \tag{19}$$

Da diese Gleichung für beliebige α_i^S gilt, ist sie nach $T(\alpha)$ nicht auflösbar, T ist von der Determinante 0 und hat keine Reziproke. Aus (19) ergibt sich, daß aus jedem System von Entwicklungskoeffizienten $\mathfrak{S}(\alpha) = \mathfrak{S}\,T(\alpha)$ durch den T-Prozeß dasselbe Koeffizientensystem $\dot{\mathfrak{S}}$ erzeugt wird:

$$\mathfrak{S}(\alpha)\,T = \mathfrak{S}\,T(\alpha)\,T = \mathfrak{S}\,T = \dot{\mathfrak{S}}$$

unabhängig von α_i^S. $\dot{\mathfrak{S}}$ ist also auf invariante Weise definiert.

2. Das Integral über das Absolutwertquadrat der Funktion $\mathfrak{S}$ läßt sich durch die Koeffizienten $\mathfrak{S}_i^R$ einer ihrer Entwicklungen (14) unter Verwendung der Matrix T als „metrischen Fundamentaltensor" darstellen. Es ist:

$$\int \mathfrak{S}\bar{\mathfrak{S}} = \sum_{ikRS} \mathfrak{S}_i^R\,\overline{\mathfrak{S}_k^S} \int \Phi_i^R\,\overline{\Phi_k^S} = (\mathfrak{S}T, \mathfrak{S}) \cdot \frac{(n+m)!^3}{f^3}. \tag{20}$$

Führt man speziell gemäß (18) die Entwicklungskoeffizienten $\dot{\mathfrak{S}}_k^Q$ ein, so erhält man wegen $T^2 = T$

$$\int \mathfrak{S}\bar{\mathfrak{S}} = (\dot{\mathfrak{S}}T, \dot{\mathfrak{S}})\,\frac{(n+m)!^3}{f^3} = (\dot{\mathfrak{S}}, \dot{\mathfrak{S}})\,\frac{(n+m)!^3}{f^3}. \tag{20a}$$

Wir behaupten nun, durch diese Relation (20a) sind die $\dot{\mathfrak{S}}_k^Q$ ausgezeichnet; für alle anderen $\mathfrak{S}_k^Q$ ist die Summe der Absolutwertquadrate größer als $\int \mathfrak{S}\bar{\mathfrak{S}}$. Da aus $T^2 = T$ folgt, daß auch $1 - T$ eine Einzelmatrix ist:

$$(1-T)^2 = 1 - T,$$

so erhält man:

$$\begin{aligned}(\mathfrak{S}, \mathfrak{S}) - \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \mathfrak{S}\bar{\mathfrak{S}} &= (\mathfrak{S}, \mathfrak{S}) - (\mathfrak{S}T, \mathfrak{S}),\\ &= (\mathfrak{S}(1-T), \mathfrak{S}),\\ &= (\mathfrak{S}\cdot(1-T)^2, \mathfrak{S}),\\ &= (\mathfrak{S}(1-T), \mathfrak{S}(1-T)) \geqq 0.\end{aligned}$$

Das Gleichheitszeichen tritt ersichtlich dann und nur dann ein, wenn $\mathfrak{S}1 = \mathfrak{S}T$, also $\mathfrak{S} = \dot{\mathfrak{S}}$ ist. Wir finden somit:

$$\sum_{kQ} |\mathfrak{S}_k^Q|^2 \geqq \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \mathfrak{S}\bar{\mathfrak{S}} = \sum_{kQ} |\dot{\mathfrak{S}}_k^Q|^2. \tag{21}$$

Man hat in dieser Relation ein Gegenstück zur Besselschen Ungleichung. Sie zeichnet unter allen möglichen Entwicklungen in invarianter Weise diejenige mit den kleinstmöglichen Koeffizientenbeträgen aus.

Es bedarf nunmehr noch der Angabe einer Konstruktionsvorschrift für die Entwicklung $\mathring{\mathfrak{S}}$. Man kann $\mathfrak{S}$ jedenfalls zunächst entwickeln nach dem vollständigen Orthogonalsystem $u_k(R)$

$$\mathfrak{S} = \sum_k u_k(R) \int \mathfrak{S}(I)\, \overline{u_k(R)},$$

oder bei Permutation der Integrationsvariablen und gleichzeitigem, zweimaligem Summieren über die ganze Gruppe

$$= \frac{1}{(n+m)!^2} \sum_{kRT} u_k(R) \int \mathfrak{S}(T)\, \overline{u_k(RT)},$$

dafür kann man wegen (10) schreiben:

$$= \frac{f}{(n+m)!^3} \sum_{kRTP} u_k(R) \int \mathfrak{S}(P)\, \chi_{TP^{-1}}\, \overline{u_k(RT)},$$

oder wenn man statt über T über $Q = RT$ summiert:

$$= \frac{f}{(n+m)!^3} \sum_{kRQP} u_k(R)\, \chi_{R^{-1}QP^{-1}} \int \mathfrak{S}(P)\, \overline{u_k(Q)}.$$

Das aber ist wegen (4)

$$= \frac{f}{(n+m)!^3} \sum_{kQP} \Phi_k(QP^{-1}) \int \mathfrak{S}(P)\, \overline{u_k(Q)}$$

$$= \frac{f}{(n+m)!^2} \sum_{kS} \Phi_k(S) \int \mathfrak{S}(I)\, \overline{u_k(S)},$$

also eine Entwicklung von $\mathfrak{S}$ nach $\Phi_k(S)$.

Diese Entwicklung ist bereits diejenige, welcher wir wegen der Kleinheit ihrer Entwicklungskoeffizienten den Vorzug geben. Denn multiplizieren wir gemäß (18) die eben bestimmten Koeffizienten

$$\mathfrak{S}_k^S = \frac{f}{(n+m)!^2} \int \mathfrak{S}\, \overline{u_k(S)} \tag{22}$$

von rechts mit der Matrix $\boldsymbol{T}$, so erhält man

$$\mathring{\mathfrak{S}}_l^R = \sum_{kS} \mathfrak{S}_k^S\, T_{kl}^{SR^{-1}} = \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \mathfrak{S}(I)\, \overline{\Phi_l(R)}. \tag{22a}$$

Diese Entwicklungskoeffizienten (22a) sind jedoch von den ursprünglichen (22) nicht wirklich verschieden, denn es ist

$$\mathfrak{S}_k^R = \frac{f}{(n+m)!^2} \int \mathfrak{S}(I)\, \overline{u_k(R)} = \frac{f}{(n+m)!^2} \int \mathfrak{S}(R^{-1})\, \overline{u_k(I)},$$

$$= \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \sum_S \chi_{R^{-1}S}\, \mathfrak{S}(S^{-1})\, \overline{u_k(I)},$$

$$= \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \mathfrak{S}(I) \sum_S \chi_{R^{-1}S}\, \overline{u_k(S)},$$

$$= \frac{f^2}{(n+m)!^3} \int \mathfrak{S}(I)\, \overline{\Phi_k(R)} = \mathring{\mathfrak{S}}_k^R.$$

§ 3. **Abtrennung der Störung.** Die Aufgabe, die wir uns stellen, ist folgende: Die Wellengleichung des Systems zweier Atome laute:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\Psi + X\Psi - E\Psi = 0, \tag{23}$$

darin ist X die potentielle Energie

$$X = e^2 \sum_{i,k}^{n+m}\left(\frac{1}{r_{ik}} + \frac{1}{r_{ab}} - \frac{\varepsilon_a}{r_{ai}} - \frac{\varepsilon_b}{r_{bi}}\right). \tag{23'}$$

ε_a und ε_b bedeuten die Kernladungen, r_{ik}, $r_{ab} = R$, r_{ai}, r_{bi} die Abstände zwischen den $n+m$ Elektronen i, k bzw. den beiden Kernen a, b usw.

Die als gelöst angenommenen Wellengleichungen der einzelnen Atome mögen lauten:

$$\left.\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\psi_{k'} + U_a\psi_{k'} - A_{k'}\psi_{k'} &= 0,\\ -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta\varphi_{k''} + U_b\varphi_{k''} - B_{k''}\varphi_{k''} &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{24}$$

mit den Eigenwerten $A_{k'}$ bzw. $B_{k''}$ und den Potentialen:

$$\left.\begin{aligned} U_a(I) &= e^2\sum_{i,k=1}^{m}\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{\varepsilon_a}{r_{ai}}\right),\\ U_b(I) &= e^2\sum_{i,k=m+1}^{m+n}\left(\frac{1}{r_{ik}} - \frac{\varepsilon_b}{r_{bi}}\right). \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

X ist symmetrisch in allen, U_a in den m ersten, U_b in den n letzten Elektronen.

$$Y(I) = U_a(I) + U_b(I) \tag{26}$$

ist gegenüber der Gruppe der $n!\,m!$ Vertauschungen der m ersten und n letzten Elektronen unter sich invariant; derselben Gruppe gegenüber ist auch

$$Z(I) = X - Y(I) \tag{27}$$

invariant, welches man als das „Störungspotential" der durch $\Psi(I)$ bzw. $\varphi(I)$ beschriebenen Atome bezeichnen mag. Dagegen ist per definitionem (27) und (23') die Summe $Y + Z$ gegenüber allen Permutationen der $n+m$ Elektronen invariant. Es ist

$$Z(I) + Y(I) = Z(R) + Y(R), \tag{28}$$

wobei R die umfassendere Gruppe der $(n+m)!$ Permutationen sämtlicher Elektronen durchläuft. In der Wellengleichung (23) ist eine derartige Abtrennung eines Störungspotentials nicht in willkürfreier Weise möglich,

denn die Lösung Ψ wird im Grenzfall schwacher Kopplung nicht in die Funktion

$$u_k(I) = \psi_{k'}(1, 2, \ldots, m)\, \varphi_{k''}(m+1, \ldots, m+n),$$

sondern in ein lineares Aggregat

$$\sum_R c_k^R u_k(R) \tag{29}$$

stetig übergehen. Für jedes $u(R)$ ist aber ein anderer Bestandteil von X, nämlich $Z(R)$ „Störungspotential".

Gehen wir mit dem Ansatz

$$\Psi = \sum_R c_k^R u_k(R) + \cdots \text{ (kleinere Glieder)} \tag{30}$$

in die Differentialgleichung (23) ein, so können wir dem Produkt aus Potential und Eigenfunktion die Form geben:

$$X \cdot \Psi = \sum_R c^R [Y(R) + Z(R)]\, u(R) + \text{kleinere Glieder}$$

und hier wird man den ersten Bestandteil $Y(R)\, u(R)$ im Störungsalgorithmus als groß gegenüber dem zweiten $Z(R)\, u(R)$ ansehen. Diese Bemerkung ist zwar nicht ganz korrekt, denn $Z(R)$ hat Pole an Stellen, an denen $u(R)$ nur klein ist, jedoch nicht verschwindet; aber wir machen nur von Integralen über diese Produkte Gebrauch; für diese ist die Aussage im allgemeinen zutreffend.

§ 4. Störungsrechnung. Wir werden die Gleichung (23) nicht nach Potenzen einer kleinen Größe entwickeln*, sondern sie in Abschnitte absteigender Größenordnung zerlegen; wir erfüllen die Gleichung, indem wir jeden dieser Abschnitte einzeln Null setzen.

Wir setzen also in (23) an

$$\left.\begin{aligned} E_k &= {}_0E_k + {}_1E_k + {}_2E_k + \cdots, \\ \Psi_k &= \sum_R c_k^R \Big[u_k(R) + \sum_{Rl} {}_1b_{kl}^R u_l(R) + \sum_{Rl} {}_2b_{kl}^R u_l(R) + \cdots\Big], \end{aligned}\right\} \tag{31}$$

wobei jedes folgende Glied nach Maßgabe des Index links unten um eine Größenordnung kleiner anzusehen ist als das vorangehende und

$$\left.\begin{aligned} {}_0E_k &= A_{k'} + B_{k''}, \\ u_k(R) &= \psi_{k'}(R)\, \varphi_{k''}(R) \end{aligned}\right\} \tag{31a}$$

* Etwa durch Entwicklung nach Potenzen von $1/R$. Dadurch würde man sich aber gerade den Zugang zu starken Kräften kurzer Reichweite, die wie e^{-R} abfallen, versperren.

bedeutet. Geht man hiermit in die Wellengleichung (23) ein und ordnet nach Größenordnungen, so erhält man:

$$\sum_R c_k^R \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + Y(R) - {}_0E_k \right] u_k(R)$$
$$+ \sum_{Rl} {}_1b_{kl}^R \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + Y(R) - {}_0E_k \right] u_l(R) + c_k^R \left[Z(R) - {}_1E_k \right] u_k(R)$$
$$+ \sum_{Rl} {}_2b_{kl}^R \left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta + Y(R) - {}_0E_k \right] u_l(R) + {}_1b_{kl}^R [Z(R) - {}_1E_k] u_l(R) - {}_2E_k c_k^R u_k(R)$$
$$+ \cdots\cdots\cdots = 0. \tag{32}$$

oder wenn man berücksichtigt, daß man die beiden Gleichungen (24) zusammenfassen kann in

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m} \Delta u_l(R) + [Y(R) - {}_0E_l] u_l(R) = 0,$$

ergibt sich die Entwicklung

$$\sum_{lR} {}_1b_{kl}^R ({}_0E_l - {}_0E_k) u_l(R) + c_k^R [Z(R) - {}_1E_k] u_k(R)$$
$$+ \sum_{lR} {}_2b_{kl}^R ({}_0E_l - {}_0E_k) u_l(R) + {}_1b_{kl}^R [Z(R) - {}_1E_k] u_l(R) - {}_2E_k c_k^R u_k(R)$$
$$+ \sum_{lR} {}_3b_{kl}^R ({}_0E_l - {}_0E_k) u_l(R) + {}_2b_{kl}^R [Z(R) - {}_1E_k] u_l(R) - {}_2E_{k\,1}b_{kl} u_l(R) - {}_3E_k c_{kl}^R u_k(R)$$
$$+ \cdots\cdots\cdots = 0. \tag{33}$$

Hier ist also jede folgende Zeile um eine Größenordnung kleiner als die vorangehende, und wir verlangen, daß jede Zeile für sich verschwinde.

Die Ausrechnung dieser inhomogenen Gleichungen verläuft jetzt zwangsläufig ganz in der Weise, wie sie bei Schrödinger ausführlich auseinandergesetzt ist. Die Eigenwertstörungen bestimmt man durch die Forderung des Orthogonalstehens der Inhomogenitäten auf sämtlichen Eigenfunktionen der zugehörigen homogenen Gleichungen; diese Forderung ist notwendig, damit b_{kl} für $k = l$ nicht unendlich wird. Die Entwicklungskoeffizienten b_{kl} ergeben sich durch Entwicklung der Inhomogenität nach dem in § 2 ausgezeichneten Entwicklungsverfahren der kleinsten Quadrate und Koeffizientenvergleich.

In erster Näherung bestimmt sich c_k^R und ${}_1E_k$ aus dem Säkularproblem

$$\sum_R c_k^R (J_{kk}^{RS-1} - {}_1E_k \Delta_{kk}^{RS-1}) = 0. \tag{34}$$

Hierin ist

$$J_{kl}^{RS-1} = \int Z(R)\, u_k(R)\, \overline{u_l(S)}. \tag{35}$$

Die Matrix des Operators der „Störungsenergie" ist also nicht hermitesch. Das Säkularproblem (34) ist bereits früher* eingehend untersucht worden, allerdings unter der stillschweigenden Voraussetzung, daß $J^{RS^{-1}}$ wie sonst üblich hermitesch sei. Man überzeugt sich aber leicht, daß die früheren Schlüsse tatsächlich von dem hermiteschen Charakter von $J^{RS^{-1}}$ keinen Gebrauch machen, denn diese beruhten wesentlich auf dem Rang der Matrix (35) und auf der Äquivalenz ihrer Eigenwerte und ihres Ranges mit einer anderen hermiteschen Matrix. Man erhält für die Eigenwerte

$$ {}^{\lambda}_{1}E_k = \frac{\sum_R {}^{\lambda}\chi_R J^R_{kk}}{\sum_R {}^{\lambda}\chi_R \Delta^R_{kk}} = \frac{f_\lambda}{(n+m)!^3} \cdot \frac{\sum_R {}^{\lambda}\chi_R J^R_{kk}}{{}^{\lambda}T^I_{kk}} . \tag{36} $$

Hierin durchläuft λ einzig die irreduziblen Darstellungen der Permutationsgruppe π_{n+m} von $n+m$ Objekten, welche als irreduziblen Bestandteil diejenigen Darstellungen der Untergruppen π_n und π_m enthalten, die den Zuständen der einzelnen Atome zugeordnet sind.

Es ist l. c. weiter gezeigt worden, daß die Darstellung bei vorgegebenem Zustande des Atompaars die Reaktionsweise eindeutig bestimmt; daraus folgt in einfacher Weise, daß für die Koeffizienten c^R_k die Gruppencharaktere der betreffenden Darstellung geschrieben werden können (unabhängig von k). Man erhält also für die „Eigenfunktionen" in nullter Näherung:

$$ \sum_R {}^{\lambda}\chi_R u_k(R). \tag{37} $$

Ebenso ist jede durch Permutation hieraus hervorgehende Funktion:

$$ \sum_R {}^{\lambda}\chi_{RS^{-1}} u(R) \tag{38} $$

zum gleichen Eigenwert ${}^{\lambda}_{1}E_k$ gehörig. Jedoch sind nur f_λ der in (38) angegebenen Funktionen voneinander unabhängig. Wir schreiben „Eigenfunktion" in Anführungszeichen, um daran zu erinnern, daß (37) nicht exakt Lösung eines Eigenwertproblems ist. Es ist zwar in Strenge:

$$ \sum_R \Delta\, {}^{\lambda}\chi_R u_k(R) + \sum_R [Y(R) - {}_0E_k]\, {}^{\lambda}\chi_R u_k(R) = 0, \tag{39} $$

aber hieraus läßt sich ein Operator, der auf $\sum_R {}^{\lambda}\chi_R u_k(R)$ wirkt, nicht abtrennen. Infolgedessen ist auch nicht zu erwarten, daß die ${}^{\lambda}\Phi_k = \sum {}^{\lambda}\chi_R u_k(R)$ mit verschiedenem k aufeinander orthogonal stehen. Sie

* F. London, ZS. f. Phys. **50**, 24, 1928, Gl. (13).

sind diejenigen Funktionen, nach welchen man nach Angabe des § 2 die höheren Näherungen entwickeln wird.

Der Gang der Rechnung ist hiermit eindeutig festgelegt. Wir geben noch die Resultate der nächsten Näherung an:

$$ {}^{\lambda}_{1}b^{S}_{kl} = \frac{1}{(n+m)!}\cdot\frac{1}{{}_{0}E_k - {}_{0}E_l}\sum_R {}^{\lambda}\chi_{SR}\left(J^R_{kl} - {}^{\lambda}_{1}E_k\,\Delta^R_{kl}\right), \tag{40} $$

$$ {}^{\lambda}_{2}E_k = \frac{f_\lambda}{{}^{\lambda}T^I_{kk}\,(n+m)!^3}\cdot\sum_R {}^{\lambda}\chi_R \sum_{lS}\frac{\left(J^{RS-1}_{kl} - {}^{\lambda}_{1}E_k\,\Delta^{RS-1}_{kl}\right)\left(J^S_{lk} - {}^{\lambda}_{1}E_k\,\Delta^S_{lk}\right)}{{}_{0}E_k - {}_{0}E_l}. \tag{41} $$

Das Resultat ist dem der bekannten Störungsrechnung sehr ähnlich. Das Auftreten der Größen ${}^{\lambda}_{1}E_k$ beruht auf der Nichtorthogonalität der Funktionen Φ_k. Andererseits besteht eine gewisse Ähnlichkeit in der Form mit der Energiestörung erster Näherung; ${}_{2}E_k$ ist ebenfalls ein lineares Aggregat mit den Gruppencharakteren als Koeffizienten und mit dem Normierungsfaktor $1/T^I_{kk}$.

Physikalisch ist von Wichtigkeit, daß die in zweiter Näherung auftretenden Nichtdiagonalelemente der Wechselwirkungsmatrix J^I_{kl} einen anderen asymptotischen Verlauf haben als die Diagonalelemente. Die Größen J^S_{kk}, welche in der Störungsenergie erster Näherung allein vorkommen, lassen sich auffassen als Coulombsche Wechselwirkungen der Ladungsverteilungen der neutralen Atome (für $S = I$) bzw. der sogenannten „Austauschladungen“ (für $S \neq I$). Die Ladungsverteilungen neutraler Atome in s-Zuständen wirken aufeinander nicht durch Multipolwirkungen, sondern nur infolge der räumlichen Durchdringung der Ladungswolken, und auf derselben Möglichkeit beruht auch das Auftreten der „Austauschwirkungen“; diese Wechselwirkungsgrößen nehmen infolgedessen mit dem Abstand R der Atome sehr schnell, und zwar wie $e^{-\alpha R}$ ab. Dipolwirkungen kommen bei Atomen überhaupt nicht vor. Höhere Multipole treten bei p-, d- usw. Zuständen auf; wir wollen diesen Fall hier ausschließen. Dagegen kann man die Nichtdiagonalelemente J^S_{kl} für $S = I$ deuten als Wechselwirkungen derjenigen Dichteverteilung, welche den Übergängen vom k-ten zum l-ten Zustand als virtuelles Strahlungsgebilde zugeordnet sind:

$$ J^I_{kl} = \int Z\,\psi_{k'}(1,2,\ldots,n)\,\overline{\psi_{l'}(1,2,\ldots,n)}\cdot\varphi_{k''}(n+1,\ldots,n+m)\,\overline{\varphi_{l''}(n+1,\ldots,n+m)}. $$

Die Verteilungen $\psi_{k'}\,\overline{\psi}_{l'}$ bzw. $\varphi_{k''}\,\overline{\varphi}_{l''}$ haben ein Dipolmoment, sofern der Übergang $k' \to l'$ bzw. $k'' \to l''$ ein „erlaubter“ Übergang ist, und die Größe J^I_{kl} stellt daher eine Dipolwechselwirkung $\sim 1/R^3$ dar. Die Größen dieser Momente lassen sich in bekannter Weise aus den f-Werten der Dispersionstheorie direkt angeben.

Die Matrix J_{kl} hat also einen sehr charakteristischen Aufbau: Ihre Diagonalglieder, welche für die erste Näherung allein maßgebend sind, verhalten sich wie $e^{-\alpha R}$; die Glieder außerhalb der Diagonalen, welche sich erst in den höheren Näherungen bemerkbar machen, verhalten sich zum Teil wie $1/R^3$.

In großer Entfernung überwiegen demgemäß diese Glieder der zweiten Näherung alle übrigen und geben somit Anlaß zu einer Wechselwirkung proportional $1/R^6$; und zwar kann man für den tiefsten Zustand leicht zeigen, daß der Proportionalitätsfaktor negativ sein muß, daß also in großer Entfernung Anziehung überwiegt. Denn es ist für den Grundzustand stets $(E_0 - E_l)^{-1} < 0$, und die hiermit multiplizierten Faktoren in (41) reduzieren sich bei großem Atomabstand auf die Quadrate $(J^I_{0l})^2$. Man wird diese von der Art der Valenzbetätigung unabhängigen Anziehungskräfte in Zusammenhang mit den van der Waalsschen a-Kräften bringen. Auf angeregte Zustände läßt sich diese Überlegung nicht ohne weiteres übertragen; im übrigen haben die Polarisationskräfte dort weniger Interesse; denn es treten, wie wir später sehen werden, bei angeregten Atomen bereits in erster Näherung ganz andersartige Kräfte auf, welche die Polarisationskräfte auch in großer Entfernung überwiegen.

Man hat offenbar in diesen Gliedern der zweiten Näherung die korrespondenzmäßigen Analoga der Polarisationswirkungen der klassischen Mechanik vor sich. Sie charakterisieren den Einfluß, den die „virtuellen" periodischen Bewegungen mit ihrem System von Oberschwingungen aufeinander ausüben; sie gehen im Grenzfall, daß das eine der Atome durch ein elektrostatisches Feld ersetzt wird, in die dielektrischen Wirkungen, im anderen Grenzfall, daß das Atom durch ein elektromagnetisches Wechselfeld ersetzt wird, in die bei der Dispersion in Erscheinung tretenden Wirkungen über. Es wäre von großem Wert, wenn man die auf jenen Gebieten gemessenen empirischen Konstanten hier verwenden könnte, wie es schon wiederholt versucht wurde; aber wie die nachfolgenden Rechnungen zeigen, ist die Approximation allein durch die Dipolglieder von J in den relativ kleinen Entfernungen, auf die es hier ankommt, bereits ziemlich grob.

Man sieht also, bei großen Atomabständen liefert das Störungsverfahren praktisch erst in zweiter Ordnung einen Beitrag, genau wie in der klassischen Theorie, die Resonanzeffekte überlagern sich dort als eine winzige Feinstrukturaufspaltung. Mit abnehmendem Abstand erscheinen jedoch plötzlich die schnell ansteigenden Effekte erster Ordnung.

Daß die Resonanzeffekte unbedingt bei mittleren Entfernungen allgemein überwiegen müssen, kann durchaus nicht von vornherein behauptet werden; das hängt selbstverständlich von der Stärke der Polarisierbarkeit der betreffenden Atome ab. Aber nur wenn die Resonanzaufspaltung bis zur Größenordnung der Störung selbst anwächst, können valenzartige diskontinuierliche Reaktionsmöglichkeiten in Erscheinung treten; denn die Glieder $\sim 1/R^6$ liefern unabhängig von der Reaktionsweise stets denselben Beitrag. Die nachher mitgeteilten Berechnungen an H + H zeigen, daß dort tatsächlich diese Vertauschung der Größenordnungen stattfindet, und man wird die Tatsache der Existenz einer Valenzchemie geradezu als ein Argument dafür bezeichnen, daß es einen ausgedehnten Bereich von atomaren Wechselwirkungen gibt, wo die Verhältnisse ähnlich wie bei H + H liegen.

Es wäre von großer Wichtigkeit, eine Abschätzung der Genauigkeit der Approximation zu gewinnen, insbesondere denjenigen Wert des Atomabstandes zu bestimmen, bis zu welchem die jeweilige Näherung zu gebrauchen ist, da es anzunehmen ist, daß das Verfahren eine asymptotische Konvergenz besitzt. Die Schwierigkeit besteht im wesentlichen darin, daß der Störungsoperator nicht beschränkt ist. Es existiert zwar eine Untersuchung von Wilson* über diese Konvergenzfragen, jedoch ist dieselbe auf unseren Fall nicht ohne weiteres anwendbar, da sie sich auf nichtstationäre Lösungen der zeitabhängigen Gleichung bezieht und noch gewisse Voraussetzungen macht, die eigentlich niemals erfüllt sind. Es ist im übrigen zu bemerken, daß diese Konvergenzschwierigkeiten nicht zum erstenmal hier speziell bei dem Molekülproblem auftreten: Jedes Verfahren der sukzessiven Approximation der Mehrkörperprobleme, welches einen Teil der Elektronenwechselwirkung im ungestörten Problem ignoriert**, benutzt unbeschränkte Störungsoperatoren und ist demzufolge demselben Einwand ausgesetzt, daß die dort berechneten Näherungen sich vermutlich nicht in ein konvergentes Verfahren von sukzessiven Approximationen einordnen. Aber um derartige Fragen abschließend zu beantworten, wäre eine detaillierte Untersuchung notwendig. Von einer Rechtfertigung der Anwendung der Störungstheorie auf die Mehrkörperprobleme kann jedenfalls gegenwärtig keineswegs die Rede sein, wenn auch der Erfolg für sie zu sprechen scheint.

---

* A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc. **122**, 589, 1929 und **124**, 176, 1929.

** Das ist z. B. der Fall in der Heisenbergschen Berechnung des He, ZS. f. Phys. **39**, 499, 1926, und den daran anschließenden Arbeiten von Unsöld und anderen.

Kapitel II.

Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome in zweiter Näherung.

§ 1. Entwicklung der Wellengleichung. Wir wenden das Störungsverfahren auf zwei Wasserstoffatome im Grundzustande an. Wir benutzen folgende Bezeichnung: 1 und 2 beziffern die Elektronen, wir nennen r den Abstand von dem einen, p vom anderen Kerne; weiterhin

$$\left.\begin{aligned} U &= -e^2\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{p_2}\right),\\ V &= -e^2\left(\frac{1}{r_2}+\frac{1}{p_1}\right),\\ W &= \quad e^2\left(\frac{1}{r_{12}}+\frac{1}{R}\right), \end{aligned}\right\} \text{ Bestandteile des Potentials} \tag{42}$$

$$\left.\begin{aligned} u_k &= \psi_{k'}(1)\,\varphi_{k''}(2),\\ v_k &= \psi_{k'}(2)\,\varphi_{k''}(1). \end{aligned}\right\} \tag{43}$$

Hierbei ist unter $\psi_{k'}$ die Reihe der Wasserstoffeigenfunktionen am Orte des einen, unter $\varphi_{k''}$ entsprechend dieselben Eigenfunktionen, aber am Orte des anderen Atoms zu verstehen. Die Wellengleichung lautet also

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta + U + V + W - E\right)\Psi = 0. \tag{44}$$

Wir suchen die Eigenwertstörungen derjenigen Eigenfunktionen zu bestimmen, welche aus den niedrigsten Eigenfunktionen der in (43) enthaltenen Reihe (mit $k' = k'' = 1$) hervorgehen. Wir verwerten dabei von vornherein die Kenntnis früherer Betrachtungen*, daß bei beliebig schwacher Kopplung diese Eigenfunktionen sich zu einer symmetrischen und einer antisymmetrischen Funktion superponieren. Die Störung derselben wird sich also stetig an

$$u_1 + v_1 \quad \text{bzw.} \quad u_1 - v_1$$

anschließen; wir entwickeln sie nach $u_k + v_k$ bzw. $u_k - v_k$ und brauchen uns dabei nicht darum zu kümmern, daß wegen der Kernresonanz diese Reihe für $k' \neq k''$ noch nicht die richtigen Funktionen „nullter Näherung" sind**. Nichts hindert, die Störung trotzdem nach diesen Funktionen formell zu entwickeln. Wir behandeln den symmetrischen und anti-

* W. Heitler und F. London, ZS. f. Phys. **44**, 445, 1927.

** Siehe z. B. E. Hylleraas, ebenda **51**, 150, 1928.

symmetrischen Fall auf einmal; das obere Vorzeichen bezieht sich stets auf den symmetrischen Zustand. Wir setzen also an

$$\left.\begin{aligned} \Psi_1^{\pm} &= (u_1 \pm v_1) + \sum {}_1b_k^{\pm}(u_k \pm v_k) + \sum {}_2b_k^{\pm}(u_k \pm v_k) + \cdots, \\ E_1^{\pm} &= {}_0E_1 + {}_1E_1^{\pm} + {}_2E_1^{\pm} + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (45)$$

Dann ordnet sich die Wellengleichung analog wie (32) nach Größenordnungen:

$$\begin{aligned} &-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta(u_1 \pm v_1) + U u_1 \pm V v_1 - {}_0E_1\,(u_1 \pm v_1) \\ &+ \sum_k {}_1b_k^{\pm}\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta(u_k \pm v_k) + U u_k \pm V v_k - {}_0E_1\,(u_k \pm v_k)\right] \\ &\qquad \pm U v_1 + V u_1 + (W - {}_1E_1)(u_1 \pm v_1) \\ &+ \sum_k {}_2b_k^{\pm}\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta(u_k \pm v_k) + U u_k \pm V v_k - {}_0E_1\,(u_k \pm v_k)\right] \\ &\qquad + \sum_k {}_1b_k^{\mp}[\pm U v_k + V u_k + (W - {}_1E_1)(u_k \pm v_k)] - {}_2E_1(u_1 \pm v_1) \\ &+ \cdots\cdots\cdots = 0. \end{aligned} \quad (46)$$

u_k und v_k genügen den Gleichungen:

$$\begin{aligned} -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta u_k + (U - {}_0E_k)\,u_k &= 0, \\ -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta v_k + (V - {}_0E_k)\,v_k &= 0, \end{aligned}$$

wobei ${}_0E_k$ die Summe der zu den Zuständen k' und k'' gehörigen Wasserstoffeigenenergien darstellt. Wenn man hiervon Gebrauch macht, geht (46) über in

$$\begin{aligned} &\sum_k {}_1b_k\,({}_0E_k - {}_0E_1)(u_k \pm v_k) \qquad \pm U v_1 + V u_1 + (W - {}_1E_1)(u_1 \pm v_1) \\ &+ \sum_k {}_2b_k\,({}_0E_k - {}_0E_1)(u_k \pm v_k) + \sum_k {}_1b_k[\pm U v_k + V u_k + (W - {}_1E_1)(u_k \pm v_k)] - {}_2E_1(u_1 + v_1) \\ &+ \cdots\cdots\cdots = 0. \end{aligned} \quad (47)$$

Aus der Forderung des Orthogonalstehens der Inhomogenität der ersten Näherung $\pm U v_1 + V u_1 + (W - {}_1E_1)(u_1 \pm v_1)$ auf den ungestörten Eigenfunktionen $u_1 \pm v_1$ ergibt sich die Eigenwertstörung ${}_1E_1$:

$${}_1E_1^{\pm} = \frac{\int [\pm U v_1 + V u_1 + W(u_1 \pm v_1)]\,\overline{(u_1 \pm v_1)}}{\int (u_1 \pm v_1)^2} = \frac{J_{11}^{\pm}}{T_{11}^{\pm}}, \quad (48)$$

wobei wir uns der Abkürzung* bedienen:

$$\left.\begin{aligned} J_{kl}^{\pm} &= \tfrac{1}{2}\int [\pm U v_k + V u_k + W(u_k \pm v_k)]\,\overline{(u_l \pm v_l)} \\ &= \int (V+W) u_k \overline{(u_l \pm v_l)}, \\ T_{kl}^{\pm} &= \tfrac{1}{2}\int (u_k \pm v_k)\,\overline{(u_l \pm v_l)} = \int u_k \overline{(u_l \pm v_l)}. \end{aligned}\right\} \tag{49}$$

Die Eigenwertstörung (48) wurde bereits früher berechnet**.

Weiterhin bestimmen wir die Störung der Eigenfunktion durch Entwicklung der Inhomogenität nach $(u_k \pm v_k)$ nach dem Verfahren I, § 2:

$$\pm U v_1 + V u_1 + (W - {}_1E_1^{\pm})(u_1 \pm v_1) = \sum_k (u_k \pm v_k) \cdot \tfrac{1}{2}(J_{1k}^{\pm} - {}_1E_1^{\pm} T_{1k}^{\pm}).$$

Für die Entwicklungskoeffizienten der Eigenfunktion ergibt sich so:

$${}_1b_k^{\pm} = \frac{1}{{}_0E_1 - {}_0E_k}\,\frac{1}{2}\,(J_{1k}^{\pm} - {}_1E_1^{\pm}\, T_{1k}^{\pm}), \tag{50}$$

für $k = 1$ verschwinden Zähler und Nenner. Die Normierungsbedingung ergibt wie sonst

$${}_1b_1 = 0.$$

Die Energiestörung zweiter Näherung ergibt sich durch die Orthogonalitätsforderung, angewandt auf die Inhomogenität der zweiten Zeile von (45):

$$\left.\begin{aligned} {}_2E_1^{\pm} &= \frac{1}{T_{11}^{\pm}} \sum_k {}_1b_k^{\pm}\,(J_{k1}^{\pm} - {}_1E_1^{\pm}\, T_{k1}^{\pm}), \\ &= -\frac{1}{2\,T_{11}^{\pm}} \sum_k \frac{(J_{1k}^{\pm} - {}_1E_1^{\pm}\, T_{1k}^{\mp})\,(J_{k1}^{\pm} - {}_1E_1^{\pm}\, T_{k1}^{\pm})}{{}_0E_k - {}_0E_1} \end{aligned}\right\} \tag{51}$$

Es ist zu beachten, daß $J_{1k} \neq \overline{J}_{k1}$ ist.

§ 2. Ausführung der Näherungsrechnung zweiter Ordnung. Den Ausdruck (51) für die Störungsenergie zweiter Näherung numerisch auszuführen, dürfte außerordentlich mühsam sein. Man hat eine große Zahl der Größen J_{ik} zu berechnen, was ziemlich komplizierte mehrfache Quadraturen erfordert. Wir benutzen zur Berechnung von (51) einen Gedanken, welcher zuerst wohl von Unsöld*** angewandt wurde. Er beruht darauf, daß die in der Summe (51) auftretenden Energiedifferenzen

---

* Diese Abkürzungen unterscheiden sich etwas von den in Kap. I gebrauchten. Es ist $T = 4\,T^I$ und $J = \sum \chi_R J^R$. Diese Bezeichnung ist hier bequemer, weil man gern auf die Summation über den Gruppenindex verzichten wird, welche hier bei den eindimensionalen Darstellungen nichts Neues liefert. Es ist dann $T^2 = 2\,T$, $T^+ T^- = 0$, $J\,T = 2\,J$.

** W. Heitler und F. London, l. c. und Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

*** A. Unsöld, ZS. f. Phys. **43**, 563, 1927.

${}_0E_k - {}_1E_1$ nicht sehr stark variieren, nämlich zwischen $\frac{3}{4}\frac{e^2}{a_0}$ und $\frac{e^2}{a_0}$ $\left(a_0 = 0{,}53\text{ Å};\ \frac{e^2}{a_0} = \text{doppelte Energie des Wasserstoffgrundzustandes}\right)$, wenn man vom kontinuierlichen Spektrum absieht, dessen Einfluß gewiß im allgemeinen gering ist. Man kann infolgedessen einen geeigneten Mittelwert $\left(\beta \cdot \frac{e^2}{a_0}\right)^{-1}$ mit $\frac{3}{4} < \beta < 1$ vor die Summe ziehen und kann dann die Summe über k mittels der Vollständigkeitsrelation ausführen, wobei man davon Gebrauch macht, daß zwar nicht die $u_k \pm v_k$, wohl aber die u_k sowohl wie die v_k einzeln ein vollständiges Orthogonalsystem bilden. Man findet auf diese Weise zunächst:

$$\left.\begin{aligned}
\sum_k J_{1k} T_{k1} &= 2 J_{11} = 2 T_{11} \cdot {}_1E_1, \\
\sum_k T_{1k} J_{k1} &= 2 J_{11} + \int U(u_1^2 - v_1^2), \\
&= 2 T_{111} E_1 - 2 |{}_0E_1| - \int U v_1^2, \\
\sum_k T_{1k} T_{k1} &= 2 T_{11}, \\
2 Q^{\pm} \equiv \sum_k J_{1k}^{\pm} J_{k1}^{\pm} &= \tfrac{1}{2} \int [V u_1 \pm U v_1 + W(u_1 \pm v_1)] \\
&\qquad [U + V + 2W](u_1 \pm v_1), \\
&= \int [V + W][U + V + 2W]\, u, (u_1 \pm v_1).
\end{aligned}\right\} \quad (52)$$

Setzt man dies in (51) ein, nachdem der fragliche Mittelwert von $({}_0E_k - {}_0E_1)^{-1}$ vor die Summe gezogen wurde, so erhält man

$${}_2E_1^{\pm} = \left(\beta \frac{e^2}{a_0}\right)^{-1} \cdot \frac{1}{T_{11}^{\pm}} \left[- Q^{\pm} + {}_1E_1^{\pm 2} T_{11}^{\pm} - |{}_0E_1|\, {}_1E_1^{\pm} - {}_1E_1^{\pm} \frac{\int U v_1^2}{2} \right]. \quad (53)$$

Hierin ist, wenn wir mit ϱ den Kernabstand der beiden Atome, gemessen in Einheiten $a_0 = 0{,}53$ Å, bezeichnen:

$$T_{11}^{\pm} = 1 \pm (1 + \varrho + {}^1/_3 \varrho^2) e^{-2\varrho},$$

$$\int U v_1^2 = - \frac{2 e^2}{a_0 \varrho} [1 - e^{-2\varrho}(1 + \varrho)],$$

$$|{}_0E_1| = \frac{e^2}{a_0} \quad \text{(doppelte Wasserstoffenergie)}.$$

${}_1E_1$ entnimmt man der Berechnung von Sugiura, l.c. Das vorletzte Glied von (53) macht die erste Näherung im wesentlichen wieder rückgängig; das zeugt davon, wie willkürlich die Zerlegung in verschiedene Größenordnungen ist. Der wichtigste Bestandteil von ${}_2E_1$ ist Q. Im Anhang sind die Werte der einzelnen Bestandteile zusammengestellt, welche mit den von Sugiura verwandten

Methoden teils in elliptischen, teils in sphärischen Polarkoordinaten bestimmt wurden. Mit den dort verwendeten Bezeichnungen ergibt sich für Q:

$$\left.\begin{aligned} Q^{\pm} = \frac{1}{2}\frac{e^4}{a_0^3}\Big\langle & -\frac{7}{6}+\frac{2}{\varrho^3}+e^{-2\varrho}\,Ei(2\varrho)\Big[-\frac{11}{8\varrho}-\frac{11}{4}+\varrho+\frac{\varrho^2}{3}\Big] \\ & +e^{+2\varrho}\,Ei(-2\varrho)\Big[+\frac{11}{8\varrho}-\frac{11}{4}-\varrho+\frac{\varrho^2}{3}\Big] \\ & -e^{-2\varrho}\Big[+\frac{2}{\varrho^3}+\frac{11}{2\varrho}+7-\frac{10\varrho}{3}-\Big(6+\frac{3}{\varrho}\Big)(C+\log 4\varrho)\Big] \\ & +2e^{-4\varrho}\Big(1+\frac{2}{\varrho}+\frac{1}{\varrho^2}\Big)+e^{+2\varrho}\,Ei(-4\varrho)\Big(6-\frac{3}{\varrho}\Big) \\ & \pm\Big\{2e^{-2\varrho}\Big[2\log 2\Big(\frac{1}{\varrho}+2+\frac{4\varrho}{3}+\frac{\varrho^2}{3}\Big) \\ & +(C+\log\varrho)\Big(\frac{12}{5\varrho^2}+\frac{14}{5\varrho}-\frac{16}{15}\varrho-\frac{6}{15}\varrho^2\Big) \\ & +\Big(\frac{1}{\varrho^3}-\frac{3}{4\varrho}-\frac{137}{15}+\frac{17\varrho}{15}+\frac{104}{45}\varrho^2+\frac{2\varrho^3}{6}-\frac{4\varrho^4}{81}-\frac{4\varrho^5}{27}\Big)\Big] \\ & -\frac{8}{3}e^{-\varrho}\,Ei(-\varrho)\Big(-\varrho^2-\varrho^3-\frac{2\varrho^4}{9}+\frac{\varrho^5}{9}+\frac{\varrho^6}{27}\Big) \\ & +8e^{+2\varrho}\,Ei(-4\varrho)\Big[\frac{3}{5\varrho^2}e^{-2\varrho}S'+\Big(1-\frac{1}{\varrho}\Big)e^{-\varrho}\sqrt{S'}\Big] \\ & -4\,Ei(-2\varrho)\Big[\frac{12}{5\varrho^2}\sqrt{SS'}+\Big(1-\frac{1}{\varrho}\Big)e^{\varrho}\sqrt{S}-\frac{4}{\varrho}+\frac{8\varrho}{3} \\ & +\frac{2\varrho^2}{3}-\frac{10}{27}\varrho^4+\frac{8\varrho^6}{81}\Big]\Big\}\Big\rangle. \end{aligned}\right\} \tag{54}$$

Der Ausdruck besteht größtenteils aus Gliedern, welche für $\varrho\to\infty$ wenigstens wie $e^{-2\varrho}\cdot$ Polynom (ϱ) verschwinden; nur die Glieder der ersten zwei Zeilen sind größer. Aber auch hier kompensieren sich die Koeffizienten von ϱ^1 bis ϱ^{-5} exakt, wie man unter Verwendung der asymptotischen Entwicklung

$$Ei(x)=\frac{e^x}{x}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{n!}{x^n}$$

leicht nachrechnet. Für große ϱ wird das Verhalten von Q und somit von ${}_2E$, wie zu erwarten, durch ein Glied $\sim\varrho^{-6}$ bestimmt, und zwar berechnet man:

$$Q^{\pm}\to\frac{6}{\varrho^6}\cdot\frac{e^4}{a_0^2},$$

also sowohl für den symmetrischen wie für den antisymmetrischen Zustand:

$${}_2E_1^{\pm}\to-\frac{6}{\varrho^6}\frac{e^2}{a_0}\cdot\frac{1}{\beta}, \tag{55}$$

hierin ist β eine Zahl zwischen $^3/_4$ und 1. Wir wollen β durch direkte Berechnung des Gliedes $\sim \varrho^{-6}$ und Koeffizientenvergleich bestimmen. Wang (l. c.) hat unter Vernachlässigung der Resonanz (was für große ϱ durchaus berechtigt ist) die Wechselwirkung zweier H-Atome durch Reihenentwicklung nach Potenzen von $1/\varrho$ berechnet; er fand eine asymptotische Abhängigkeit

$$E \to -\frac{8{,}7}{\varrho^6} \cdot \frac{e^2}{a_0}.$$

Daraus ergäbe sich $\beta = 6 : 8{,}7 = 0{,}69$. Da dieser Wert physikalisch gar nicht zu verstehen ist*, haben wir den Verdacht, daß die Rechnung von Wang zu ungenau ist. Wir haben deshalb eine neue, wie wir glauben durchsichtigere Bestimmung dieses Gliedes unter Verwendung seines Zusammenhanges mit den Dispersions-f-Werten vorgenommen, wobei zugleich auch der Anteil des kontinuierlichen Spektrums berücksichtigt wird; wir geben sie im nächsten Paragraphen wieder. Das Resultat nehmen wir vorweg, es lautet:

$$E \to -\frac{6{,}47}{\varrho^6} \frac{e^2}{a_0}.$$

Hieraus ergibt sich

$$\beta = 6 : 6{,}47 = 0{,}925.$$

Dieser Wert liegt dort, wo man ihn erwarten würde. Wir haben ihn bei der numerischen Auswertung von (53) verwandt. Selbstverständlich ist der durch β bestimmte „Schwerpunkt" der Reihenentwicklung (51) von ϱ abhängig, aber man wird annehmen dürfen, daß sich der Schwerpunkt erst für kleine ϱ erheblich verlagert, und zwar dürfte er sich dort dem kontinuierlichen Spektrum nähern. Für kleinere Werte als etwa $\varrho = 2{,}5$, also insbesondere zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit, müßte die Summe (51) wirklich ausgerechnet werden. Das Summationsverfahren liefert dort in der Tat viel zu große Energiebeträge (für $\varrho = 1{,}5$ wird $E^+ = -9{,}5$ Volt, $E^- = 10{,}5$ Volt).

§ 3. Diskussion des Resultats. In der nachstehenden Fig. 1 sind die Ergebnisse der numerischen Berechnung der Wechselwirkungen erster und zweiter Näherung eingetragen, und zwar sind, um die Effekte überhaupt sichtbar zu machen, die Kurven in den rechten Teil der Figur in 1000fach vergrößertem Maßstab fortgesetzt; links sind die

* Man könnte bestenfalls Werte $\beta > 1$ durch eine abnorm große Mitwirkung des kontinuierlichen Spektrums verstehen. Ein Wert $\beta < 0{,}75$ aber würde einen Schwerpunkt unterhalb des niedrigsten Lymanterms bedeuten.

Ordinateneinheiten Volt, rechts Millivolt. Während im linken Teile der Figur die zweite Näherung nur eine geringfügige Korrektur der ersten Näherung liefert, sieht man im rechten Teile, daß der asymptotische Verlauf in etwas größerem Abstand ein völlig anderer ist, als die grobe Darstellung vermuten läßt; der scheinbar stets Abstoßung liefernde antisymmetrische Zustand zeigt bei etwa $\varrho = 6{,}7$, also im Abstand von etwa 3,5 Å, ein schwaches Minimum von etwa 0,8 Millivolt; beide Potentialkurven verlaufen asymptotisch nicht exponentiell, sondern wie

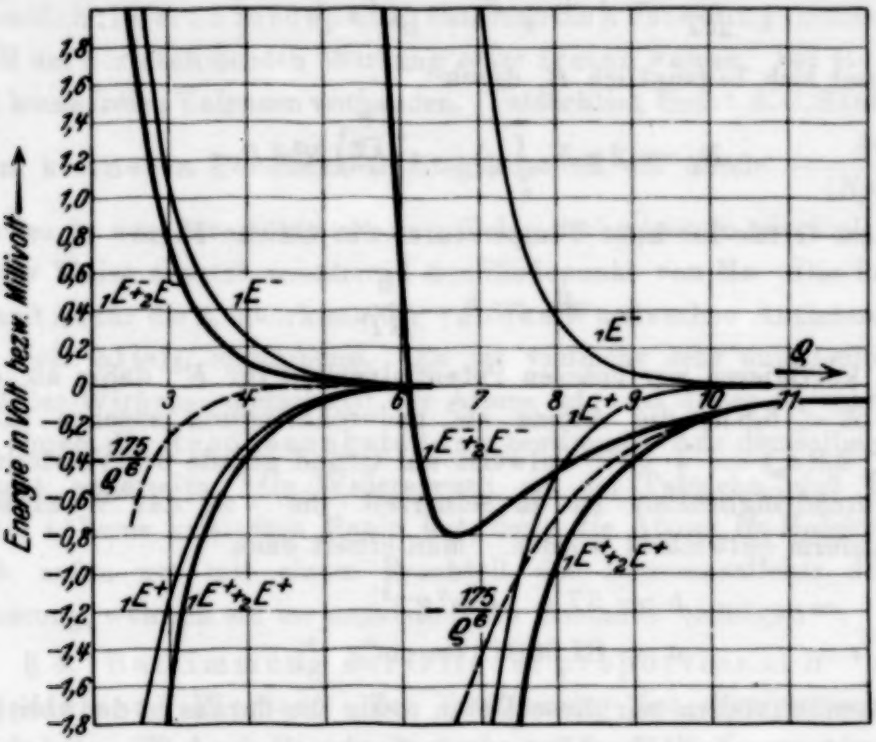


Fig. 1. Wechselwirkung zweier Wasserstoffatome in erster ($_1E^+$) und in zweiter ($_1E^- + {}_2E^+$) Näherung. (Die Kurven sind aus dem linken in den rechten Teil der Figur unter 1000facher Vergrößerung der Ordinaten fortgesetzt.)

$-175/\varrho^6$. Auf größere Entfernung erscheint eine Wechselwirkung praktisch erst in zweiter Ordnung, ebenso wie in der klassischen Theorie der van der Waalsschen Kräfte; die Zweideutigkeit, welche gemäß der beiden Möglichkeiten der Valenzbetätigung besteht, überlagert sich dort als eine minuziöse Aufspaltung. Aber diese Größenverhältnisse kehren sich beim Übergang zu kleineren Abständen gerade um; bereits in Abständen von etwa 2 bis 3 Å wird die Wechselwirkungsenergie wesentlich durch die plötzlich ansteigenden exponentiellen Kräfte bestimmt: der Betrag des Energieunterschiedes der beiden Valenzbetätigungsmöglich-

keiten wird dort von der Größenordnung der Wechselwirkungsenergie selbst.

Um uns von der Größenordnung dieser Kräfte ein Bild zu verschaffen, berechnen wir für atomaren antisymmetrischen Wasserstoff* die von ihnen gelieferten Werte der Konstanten a und b der van der Waalsschen Gleichung. Es erweist sich allerdings hierbei, daß die van der Waalssche Form der Zustandsgleichung den Verhältnissen nur in sehr grober Näherung gerecht wird. Schreibt man die Zustandsgleichung in der Form

$$\frac{pv}{RT} = 1 + \frac{1}{v} B_1 + \frac{1}{v^2} B_2 + \cdots,$$

so bestimmt sich bekanntlich B_1 durch

$$B_1 = 2\pi N_L \int_0^\infty \left(1 - e^{-\frac{E}{kT}}\right) R^2 \, dR.$$

Damit diese Größe für hohe Temperaturen die übliche Form

$$B_1 = b - \frac{a}{RT}$$

annimmt, korrigieren wir unseren Potentialverlauf für E^- dahin ab, daß wir für $R < 5{,}8\, a_0$ die Atome als undurchdringlich ansehen [d. h. $E^-(R < 5{,}8\, a_0) = +\infty$]; teilweise auf Grund gerade der Vorstellung der Undurchdringlichkeit ist ja seinerzeit die van der Waalssche Gleichungsform entwickelt worden. Man erhält dann

$$b = 37 \qquad [\mathrm{cm^3\, g^{-1}}],$$
$$a = 87\,000\ [\mathrm{Atm.\, cm^6\, g^{-2}}].$$

Vergleichsweise stellen wir diese Daten sowie die daraus in der üblichen Weise berechneten kritischen Daten mit den bei H_2 und He empirisch gefundenen zusammen.

	a	b	$T_k = \frac{8}{27R} \cdot \frac{a}{b}$	$p_k = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}$
He (beob.) . .	35 000	24	5,3° abs.	2,26 Atm.
H (ber.) . . .	87 000	37	8,5°	2,3
H_2 (beob.) . .	247 000	26,8	33,4°	12,8

Selbstverständlich ist die Berechnung der kritischen Daten aus der im $\lim T \to \infty$ geltenden Formel und unter Verwendung eines abgeänderten

* Nicht zu verwechseln mit den in den Kernen antisymmetrischen H_2-Molekülen. Experimentell dürfte man allerdings diesen antisymmetrischen atomaren Wasserstoff wohl kaum anreichern können.

Potentialausdrucks nur als ganz provisorisch anzusehen. Bekanntlich liefert die zugrunde gelegte Form der Zustandsgleichung ohne weiteres gar keine kritischen Erscheinungen. Es wäre noch eine genauere Betrachtung nötig, wie die komplizierteren Formen der Gasgleichung den heutigen Vorstellungen über die atomaren Kraftwirkungen sinngemäß anzupassen sind.

Das Resultat ist physikalisch durchaus nicht unwahrscheinlich. Es ist kein Widerspruch zu der Tatsache, daß He trotz wesentlich geringerer Polarisierbarkeit ($\alpha_{He} = 0{,}2 \cdot 10^{-24}$ gegen $\alpha_H = 0{,}675 \cdot 10^{-24}$) keinen wesentlich tieferen Siedepunkt hat; denn die Abstoßungskräfte beruhen bei H auf der abstoßenden Wirkung einer freien Valenz. Bei He dagegen sind keine freien Valenzen vorhanden. Tatsächlich findet J. C. Slater* mit einem kleineren Polarisierbarkeitsgliede von der Größe $-\frac{44}{(R/a_0)^6}$ Volt, welches er aus der gemessenen Polarisierbarkeit in ziemlich provisorischer Weise ansetzt, annähernd den Siedepunkt von He. Die Polarisierbarkeit ist für die Auswirkung der van der Waalsschen Anziehung durchaus nicht allein maßgebend. Es ist vielmehr sehr entscheidend, wie groß der Wirkungsquerschnitt der Atome ist, und dieser ist sehr wesentlich durch die Resonanzabstoßung bestimmt. Aus demselben Grunde besteht anderseits kein Widerspruch zu der Tatsache, daß H_2 einen soviel höheren kritischen Punkt hat; denn die Atome im Molekül wirken nach außen nur mit einem Bruchteil des Resonanzeffekts der ersten Näherung, welchen sie im ungebundenen Zustande betätigen**.

§ 4. Bestimmung der Glieder proportional R^{-6} aus den Dispersions-f-Werten. Zur Bestimmung des asymptotischen Ausdrucks der Wechselwirkung für sehr große R bedienen wir uns des Schrödingerschen Störungsverfahrens, wobei wir Gl. (44) nach Potenzen von $1/R$ entwickeln. Da die Austauschentartung bei großer Entfernung der Atome nicht aufgehoben wird, genügt es, die Störung etwa von

$$u_1 = \psi_1(1)\,\varphi_1(2)$$

allein zu betrachten. Die Entwicklung des Potentialausdrucks beginnt mit

$$V = e^2 \frac{r_1 p_2}{R^3}\left[\cos(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{p}_2) - 3\cos(\mathfrak{r}_1, R)\cos(\mathfrak{p}_2, R)\right] + \frac{1}{R^4}\left[\cdots\right] + \cdots \quad (56)$$

* J. C. Slater, Phys. Rev. **32**, 360, 1928.

** F. London, Sommerfeldfestschrift, Leipzig 1928, S. 104, insbesondere S. 112; Vortragsbericht der Bunsentagung 1929, ZS. f. Elektrochem. **35**, 552, 1929.

Das angeschriebene Dipolglied sowie die Glieder der höheren Momente der weiteren Entwicklung liefern aber alle bei der Mittelbildung über die Energie keinen Beitrag zur Störungsenergie, weil die ungestörten Atome keine konstanten Dipole, Quadrupole usw. haben, sondern kugelsymmetrisch sind. Es ist:

$$\int \psi_1^2(1)\,\varphi_1^2(2)\,V\,d\tau_1\,d\tau_2 = 0.$$

Dagegen erfährt die Energie eine Störung ΔE auf Grund der „variablen" Multipole der Atome (d. h. der korrespondenzmäßigen Analoga der periodischen Glieder), und zwar ist das niedrigste Glied dieser Entwicklung das auf den variablen Dipolen beruhende, wir nennen es sinngemäß ΔE_2,

$$\Delta E_2 = -\sum_k{}' \frac{V_{1k}\,V_{k1}}{{}_0E_k - {}_0E_1}, \tag{57}$$

wobei gesetzt ist

$$V_{1k} = \overline{V}_{k1} =$$

$$\int \psi_1(1)\,\overline{\psi}_{k'}(1)\,\varphi_1(2)\,\overline{\varphi}_{k''}(2)\,\frac{r_1 p_2}{R^3}\,[\cos(\mathfrak{r}_1, \mathfrak{p}_2) - 3\cos(\mathfrak{r}_1, R)\cos(\mathfrak{p}_2, R)]. \tag{58}$$

Der Ausdruck (57) enthält somit nur die Wirkungen $\sim 1/R^6$, alle höheren Potenzen von $1/R$ lassen wir unberücksichtigt. V_{1k} kann man auffassen als Dipolwechselwirkung von denjenigen „virtuellen" Oszillatoren, welche den Übergängen $k' \to 1$ bzw. $k'' \to 1$ zugeordnet sind. Sie sind von Null verschieden, sofern diese Oszillatoren „optisch erlaubten" Übergängen zugeordnet sind. Bezeichnen wir die Dipolmomente mit

$$\mu_k = e\int r_1\,\psi_1(1)\,\overline{\psi}_k(1) = e\int p_2\,\varphi_1(2)\,\overline{\varphi}_k(2),$$

so können wir (57) folgendermaßen schreiben:

$$\Delta E_2 = -\frac{1}{R^6}\sum_{k'\,k''}{}' \frac{\mu_{k'}^2\,\mu_{k''}^2}{{}_0E_1 - {}_0E_k}\,[\cos(\mu_{k'}\mu_{k''}) - 3\cos(\mu_{k'}R)\cos(\mu_{k''}R)]^2. \tag{57a}$$

Die Momente μ_k stehen in unmittelbarem Zusammenhang mit den f-Werten der Dispersionstheorie. Diese f-Werte sind bekannt, sie sind von Sugiura* für Wasserstoff, sowohl für das diskrete wie für das kontinuierliche Spektrum berechnet worden.

Wir benutzen diese Zahlen sowie den Zusammenhang

$$\mu_k^2 = \frac{f_{1k}\,e^2\,a_0^2}{(1-1/n^2)} \tag{59}$$

* Y. Sugiura, Journ. de phys. 8, 113, 1927.

zwischen den f-Werten und den virtuellen Momenten des Wasserstoffatoms (n = Hauptquantenzahl, $a_0 = 0{,}53$ Å). Dann lauten die Glieder proportional $1/R^6$ von ${}_2E_1$

$$\Delta E_2 = -\frac{1}{R^6}\cdot\frac{e^4 a_0^4}{e^2/2a_0}\sum_{k'\,k''}\frac{f_{1k'}\,f_{1k'}}{(1-1/n'^2)(1-1/n''^2)(2-1/n'^2-1/n''^2)}$$
$$\cdot[3\cos(R\mu_{k'})\cos(R\mu_{k''})-\cos(\mu_{k'}\mu_{k''})]^2. \qquad (60)$$

Hierin ist zu summieren über alle mit dem Grundzustand durch Dipolausstrahlung verbundenen Zustände, das sind aber die p-Zustände. Jeder dieser p-Zustände ist (wir können den Spin ignorieren) dreifach entartet, entsprechend den drei Hauptrichtungen, in welche der virtuelle Dipol räumlich orientiert sein kann ($m_l = \pm 1, 0$). Man erhält also für festen Wert der Hauptquantenzahlen n' und n'' und also auch von $f_{1n'}$ und $f_{1n''}$ im ganzen neun verschiedene Orientierungsmöglichkeiten. Für die Summe über die hierzu gehörigen neun Kosinusfaktoren in (60) ergibt elementare Trigonometrie die Zahl 6. Es ist also

$$\Delta E_2 = -\frac{1}{(R/a_0)^6}\cdot\frac{e^2}{a_0}\cdot 12\sum_{n'\,n''}\frac{f_{1n'}f_{1n''}}{(1-1/n'^2)(1-1/n''^2)(2-1/n'^2-1/n''^2)}. \qquad (61)$$

Hierin ist über n' und n'' unabhängig zu summieren, und zwar auch über das kontinuierliche Spektrum (d. h. dort ist zu integrieren).

Im diskreten Spektrum benutzen wir mit Sugiura

$$f_{1n} = \frac{2^8}{3}\frac{n^5(n-1)^{2n-4}}{(n+1)^{2n+4}}, \qquad (62)$$

im Kontinuum dagegen statt Sugiuras

$$\frac{df_{1E}}{dE} = \frac{2^7}{3}\frac{1}{(1+E)^4}\cdot\frac{e^{-\frac{4}{\sqrt{E}}\operatorname{arctg}\sqrt{E}}}{1-e^{-\frac{2\pi}{\sqrt{E}}}} \qquad (E = \text{Energie in Einheiten der Rydbergkonstanten}) \qquad (63a)$$

zur bequemeren Rechnung:

$$\frac{df_{1E}}{dE} = \frac{2^7}{3}\frac{1}{(1+E)^4}\cdot e^{-4}\left(1+\tfrac{4}{3}E\right), \qquad (63b)$$

welche Formel aus der Sugiuraschen Darstellung durch Reihenentwicklung des letzten Faktors nach Potenzen von E gewonnen wurde. Da der Faktor $(1+E)^{-4}$ die f-Verteilung auf kleine E-Werte beschränkt, ist die von uns benutzte Formel praktisch in sehr genauer Übereinstimmung mit der von Sugiura. Als f-Summe des Kontinuums $\int_0^\infty df$ erhalten wir 0,434 anstatt Sugiuras 0,437. Der begangene Fehler

beträgt also weniger als 1%; er ist aber bei der Anwendung, welche wir von der Darstellung in (61) machen, noch klein, da bei uns noch weitere Faktoren $(1+E)^{-1}$ auftreten.

Den Anteil der Wechselwirkung, wenn n' und n'' beide im kontinuierlichen Spektrum liegen, beschreibt das Integral

$$\frac{2^{14}e^{-8}}{9}\int_0^\infty\int_0^\infty \frac{(1+\frac{4}{3}E')(1+\frac{4}{3}E'')\,dE'\,dE''}{(1+E')^5(1+E'')^5(2+E'+E'')} = 0{,}027. \quad (64)$$

Wenn n' im diskreten, n'' im Kontinuum liegt und über letzteres integriert wird, erhält man folgenden Anteil der Wechselwirkung:

$$\frac{1}{1-1/n'^2}\frac{2^7}{3}e^{-4}\int_0^\infty \frac{(1+\frac{4}{3}E'')\,dE''}{(1+E'')^5(2-1/n'^2+E'')}$$

$$= \frac{1}{t}\frac{2^7}{3}e^{-4}\cdot\frac{1}{3}\left[\frac{13}{12}\frac{1}{t}-\frac{5}{3}\frac{1}{t^2}+\frac{7}{2}\frac{1}{t^3}+\frac{1}{t^4}-\frac{1}{t^5}(4t-1)\ln(1+t)\right] \quad (65)$$

wobei $1-1/n'^2 = t$ gesetzt wurde.

Man erhält für den Faktor von (61), der hinter dem Summenzeichen steht:

$$\sum_{n'n''} = 0{,}329 \quad \text{(Diskontin., Diskontin.)}$$

$$\left.\begin{aligned}\sum_{n'}\int dE''\\ \sum_{n''}\int dE'\end{aligned}\right\} = 0{,}184 \quad \text{(Diskontin., Kontin.)}$$

$$\iint dE'\,dE'' = 0{,}027 \quad \text{(Kontin., Kontin.)}$$

$$\text{Im ganzen} = 0{,}540$$

Drücken wir die Wechselwirkung (61) in Volt. Elektron aus, so erhält man

$$\Delta E_3 = -\frac{1}{(R/a_0)^6}\cdot\frac{e^2}{a_0}\cdot 12\cdot 0{,}540 = -\frac{6{,}47}{(R/a_0)^6}\frac{e^2}{a_0} = -\frac{175}{(R/a_0)^6}\text{Volt}. \quad (66)$$

§ 5. **Dipolkräfte zwischen angeregten Atomen.** Wir haben unsere allgemeinen und speziellen Untersuchungen unter der Voraussetzung durchgeführt, daß außer der sogenannten Austauschentartung keine weitere Entartung vorliege. Unter den Erscheinungen, welche bei der Aufhebung der sonstigen Entartungen infolge Kopplung auftreten, möchten wir bei der Gelegenheit nur auf eine noch kurz eingehen, weil sie bereits in erster Näherung Kraftwirkungen größerer Reichweite als die der sogenannten homöopolaren Kräfte liefert, welche als solche den bisherigen Untersuchungen entgangen sind, und welche im Gegensatz zu dem vor-

her behandelten Fall durch die Effekte zweiter Näherung nicht mehr wesentlich korrigiert werden dürften, da ihr Potential mit der dritten Potenz von $1/R$ im Unendlichen verschwindet. Diese Kräfte treten immer dann auf, wenn das eine Atom ein Energiequant zur Verfügung stellen kann, welches sein Reaktionspartner aufzunehmen vermag.

Es ist sofort zu sehen, daß die Aufhebung dieser Entartung mit Dipolkräften verbunden ist, vorausgesetzt, daß die fraglichen Übergänge in beiden Atomen „erlaubte" Übergänge sind. Denn sei

$$\psi_k \varphi_0$$

der Zustand, in welchem das Atom ψ die Anregung trägt und φ sich im Normalzustand befindet,

$$\psi_0 \varphi_k$$

der hiermit entartete, in welchem φ angeregt ist, so sind auf Grund bekannter Schlüsse (wir sehen zunächst von anderen Entartungen, insbesondere von der Gleichheit der Elektronen ab):

$$\left.\begin{aligned} &\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_k \varphi_0 + \psi_0 \varphi_k) \\ \text{bzw.}\quad &\frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_k \varphi_0 - \psi_0 \varphi_k) \end{aligned}\right\} \tag{67}$$

die Eigenfunktionen „nullter" Näherung der stationären Zustände des Gesamtsystems, und die Energien in erster Näherung sind ($V =$ Wechselwirkungsoperator)

$$\left.\begin{aligned} &\tfrac{1}{2}\int V(\psi_k^2 \varphi_0^2 + \psi_0^2 \varphi_k^2) + \int V \psi_k \psi_0 \cdot \varphi_k \varphi_0 \\ \text{bzw.}\quad &\tfrac{1}{2}\int V(\psi_k^2 \varphi_0^2 + \psi_0^2 \varphi_k^2) - \int V \psi_k \psi_0 \cdot \varphi_k \varphi_0 \end{aligned}\right\}. \tag{68}$$

Hierin liefern die Glieder $\pm\int V \psi_k \psi_0 \varphi_k \varphi_0$ bei Entwicklung des Potentials nach Potenzen von R^{-1} Dipolwechselwirkungen $\pm\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}$, falls die durch $\psi_k \psi_0$ bzw. $\varphi_k \varphi_0$ definierte Dichteverteilung ein Dipolmoment μ_1 bzw. μ_2 hat, also einem erlaubten Übergange angehört, wobei die Stärke μ der Dipolmomente eventuell unmittelbar aus der Linienintensität der zugehörigen Spektrallinie entnommen werden kann. Das eine Vorzeichen $\left(+\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}\right)$ korrespondiert gleichsam parallel schwingenden Dipolen gleicher Phase (Abstoßung), das andere $\left(-\frac{\mu_1 \mu_2}{R^3}\right)$ bedeutet Antiparallelstellung, d. h. Phasenverschiebung um π (Anziehung).

Im allgemeinen wird man diese Entartung nicht isoliert zu betrachten haben, sondern noch gleichzeitig andere Entartungen berücksichtigen

müssen. Die hier interessierende Entartung spaltet jedoch bei allmählicher Annäherung der Atome aus dem Unendlichen zuerst auf, und die zugehörige Resonanzkopplung charakterisiert das asymptotische Verhalten der Wechselwirkung für große Entfernung. Die erst in mittlerer Entfernung aufspaltenden übrigen Entartungen können jedoch das Bild der Wechselwirkung noch völlig umstoßen. Es werden dann die Symmetrieverhältnisse hinsichtlich der Vertauschungen der Elektronen bzw. Kerne, eventuell auch die Kopplungen der l-Vektoren für das dynamische Verhalten der Atome maßgebend, und zwar werden bei Gleichheit der Kerne (was hier die Regel sein dürfte) die in den Kernen symmetrischen Zustände im allgemeinen die tiefsten sein; in den übrigen Fällen dürfte meist die Elektronensymmetrie den Ausschlag geben; jedoch sind bei diesen angeregten Zuständen jedenfalls so einfache Verhältnisse, wie sie die Chemie durch Angabe einer einzigen Charakteristik, der Valenzzahl, beschreibt, nicht zu erwarten.

Bis jetzt ist als einziger Fall des uns hier interessierenden Typs die Wechselwirkung von $1s$ mit $2p$ bei Wasserstoff berechnet worden*. (Eine ähnliche Berechnung** ist für Wasserstoff $1s$ mit Wasserstoff $2s$ ausgeführt worden; diese Reaktion hat aber, da der zugehörige Übergang verboten ist, keine Dipolwirkung.) Und zwar wurden dort die vier Π-Zustände bestimmt. Da das Dipolmoment dieses Überganges $0{,}745\, a_0 e$ beträgt, erhalten wir als asymptotischen Ausdruck für die Wechselwirkung

$$\pm \frac{(0{,}745)^2 a_0^2 e^2}{R^3} = \pm 0{,}555 \frac{e^2}{a_0} \frac{1}{(R/a_0)^3} = \pm \frac{15}{(R/a_0)^3} \text{ Volt.}$$

Bezeichnen wir mit ψ_k bzw. φ_k den betreffenden angeregten Atomzustand (die Richtung des magnetischen Momentes desselben liegt in der Kernverbindung, seines elektrischen Momentes dagegen senkrecht dazu), mit ψ_0 und φ_0 den Grundzustand, so lauten die Eigenfunktionen nullter Näherung (U_9, U_{10}, U_{11}, U_{12} ist die Benennung von Kemble und Zener):

$$\begin{aligned}
U_9 &= \psi_0^{(1)} \varphi_k^{(2)} + \psi_0^{(2)} \varphi_k^{(1)} + \varphi_0^{(1)} \psi_k^{(2)} + \varphi_0^{(2)} \psi_k^{(1)}, \\
U_{10} &= \left(\psi_0^{(1)} \varphi_k^{(2)} + \psi_0^{(2)} \varphi_k^{(1)}\right) - \left(\varphi_0^{(1)} \psi_k^{(2)} + \varphi_0^{(2)} \psi_k^{(1)}\right), \\
U_{11} &= \left(\psi_0^{(1)} \varphi_k^{(2)} - \psi_0^{(2)} \varphi_k^{(1)}\right) + \left(\varphi_0^{(1)} \psi_k^{(2)} - \varphi_0^{(2)} \psi_k^{(1)}\right), \\
U_{12} &= \left(\psi_0^{(1)} \varphi_k^{(2)} - \psi_0^{(2)} \varphi_k^{(1)}\right) - \left(\varphi_0^{(1)} \psi_k^{(2)} - \psi_0^{(2)} \psi_k^{(1)}\right).
\end{aligned}$$

* E. C. Kemble und L. Zener, Phys. Rev. **33**, 512, 1929.

** E. Hylleraas, ZS. f. Phys. **51**, 150, 1928. Die dort ausgeführte Rechnung der Σ-Zustände ist nicht korrekt, da sie nicht berücksichtigt, daß dieser Zustand auch einen Beitrag von $2p$-Atomen erfährt.

Sie klassifizieren die Zustände nach Symmetrie in den Elektronen bzw. in den Kernen bzw. in den Atomen folgendermaßen:

Termsymbol	Eigenfunktion	Symmetrie hinsichtlich der			Infolgedessen asymptotische Wechselwirkung
		Elektronen	Kerne	Atome	
$^1\Pi_+$	U_9	+	+	+	$+ 15/\varrho^3$
$^1\Pi_-$	U_{10}	+	−	−	$- 15/\varrho^3$
$^3\Pi_+$	U_{11}	−	+	−	$- 15/\varrho^3$
$^3\Pi_-$	U_{12}	−	−	+	$+ 15/\varrho^3$

Die Symmetrie hinsichtlich Vertauschung der Atome als Ganzes ist maßgebend für die Phasenbeziehung der Dipole, und dementsprechend sind in der letzten Kolonne der Tabelle die Vorzeichen der Dipolwirkungen bestimmt. Die Rechnungen von Kemble und Zener sind leider nicht soweit ausgewertet, um den hier behaupteten asymptotischen Verlauf erkennen zu lassen. Wir haben deshalb in der nebenstehenden Fig. 2 die von Kemble und Zener für $\varrho \leqq 4$ berechneten Kurven über $\varrho = 4$ hinaus so ergänzt, daß sie asymptotisch den von uns erwarteten Verlauf zeigen. Die Kurven sind zwischen $\varrho = 4$ und etwa $\varrho = 6$ nur qualitativ zu werten, da wir sie dort durch Interpolation bestimmt haben.

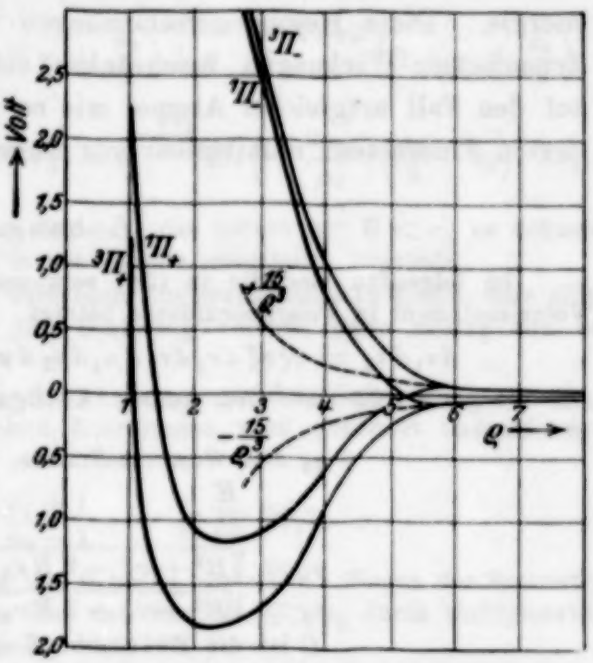


Fig. 2. Dipolkräfte zwischen einem angeregten und einem normalen H-Atom.

Man sieht, daß die Zustände sich in größerer Entfernung ganz anders verhalten, als man nach den früheren Ergebnissen erwarten möchte. Es findet eine Überschneidung statt. Da die betreffenden Terme verschiedene Symmetrie haben, bietet diese Überschneidung keine Schwierigkeit. Der Zustand $^1\Pi_-$, welcher nach Kemble und Zener nur Abstoßung vermuten läßt, hat zwischen $\varrho = 5$ und $\varrho = 6$ ein Minimum von etwa $^1/_{10}$ Volt. Als Maßstab für die Stärke dieser Wirkung sei erinnert, daß dieses Minimum mehr als 100mal so groß ist, als das der oben betrachteten van der Waalsschen Kraft, deren Wirkungsfeld ungefähr in derselben

Gegend liegt. Wenn auch die Möglichkeit einer Molekülbildung mit etwa dem 15fachen des normalen Trägheitsmomentes durch diesen Zustand durchaus gegeben ist, so dürfte er doch spektroskopisch kaum zu beobachten sein, da er keiner intensiven Kombinationsbeziehungen fähig ist. Dagegen machen sich die hier besprochenen Dipolwirkungen großer Reichweite in einem anderen Gebiete unmittelbar bemerkbar, nämlich bei den bekannten Erscheinungen der Energieübertragung mit anomal großem Wirkungsquerschnitt, deren Theorie kürzlich in anderem Zusammenhange gegeben wurde*. Aus ihr geht unter anderem hervor, daß für das Auftreten dieser Wirkungen keine im optischen Sinne scharfe Resonanz zwischen den Energiedifferenzen der beiden Systeme erforderlich ist, sondern nur eine Schärfe von der Größenordnung der fraglichen Dipolenergie. Diese Resonanzerscheinungen und die mit ihnen verknüpften dynamischen Wirkungen beschränken sich dementsprechend keineswegs auf den Fall artgleicher Atome, wie es auch die Tatsache der sensibilisierten Fluoreszenz unmittelbar vor Augen führt.

Anhang.

Im folgenden sind die in (54) vorkommenden Integrale ausgewertet. Das Volumenelement in Polarkoordinaten beträgt

$$d\tau_1 d\tau_2 = r_1^2 r_2^2 dr_1 dr_2 d\mu_1 d\mu_2 d\varphi_1 d\varphi_2, \text{ wobei } \mu = \cos\vartheta,$$

die Integrale sind über den ganzen Konfigurationsraum zu erstrecken. Ferner bedeutet:

a_0 den Wasserstoffradius,

$$\varrho = \frac{R}{a_0},$$

$$p_1 = \sqrt{R^2 + r_1^2 - 2Rr_1\mu_1},$$

$$p_2 = \sqrt{R^2 + r_2^2 - 2Rr_2\mu_2},$$

C ist die Eulersche Konstante 0,5772...,

$$S = e^{-2\varrho}\left(1 + \varrho + \frac{\varrho^2}{3}\right)^2,$$

$$S' = e^{+2\varrho}\left(1 - \varrho + \frac{\varrho^2}{3}\right)^2,$$

$$u = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r_1 + p_2}{a_0}},$$

$$v = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{r_2 + p_1}{a_0}},$$

$$Ei(x) = \int_{\infty}^{-x} \frac{e^{-t}}{t}\, dt.$$

* H. Kallmann und F. London, ZS. f. phys. Chem. (B) 2, 207, 1929.

In der folgenden Tabelle steht in der ersten Spalte eine laufende Nummer, in der zweiten der Zähler, in der dritten der Nenner der zu integrierenden Funktion; in der letzten Spalte ist das mit a_0^3 multiplizierte Ergebnis angegeben. Die Berechnung derjenigen komplizierteren Integrale, über die in der Literatur keine Angaben gefunden wurden, ist anschließend an die Tabelle im Text angegeben.

Integral 5. Die Integration nach $d\varphi_1$ und $d\varphi_2$ ergibt:

$$\frac{2}{a_0^6 \sqrt{(r_1^2 + r_2^2 - 2 r_1 r_2 \mu_1 \mu_2)^2 - 4 r^2 r_2^2 (1 - \mu_1^2)(1 - \mu_2^2)}}.$$

Integration nach μ_1 führt auf

$$\frac{2}{a_0^6 R} \iiint e^{-\frac{2}{a_0}(r_1 + p_2)} r_1 r_2 \log \frac{r_1 + r_2}{r_1 - r_2} \, dr_1 \, dr_2 \, d\mu_2 .$$

Dieser Ausdruck kann unabhängig nach r_1 und μ_2 integriert werden. Man erhält

$$\frac{1}{2 R a_0^4} \int \left[- e^{\mp \frac{2}{a_0}(R - r_2)} \left(\pm R \mp r_2 + \frac{a_0}{2} \right) + e^{-\frac{2}{a_0}(R + r_2)} \left(R + r_2 + \frac{a_0}{2} \right) \right]$$

$$\cdot \left[e^{+\frac{2 r_2}{a_0}} Ei\left(- \frac{2 r_2}{a_0} \right) \left(\frac{a_0}{2} + r_2 \right) - e^{-\frac{2 r_2}{a_0}} Ei\left(+ \frac{2 r_2}{a_0} \right) \left(\frac{a_0}{2} - r_2 \right) \right] dr_2 .$$

Dabei ist das obere Vorzeichen für $R > r_2$, das untere für $R < r_2$ zu nehmen. Integration nach r_2 führt auf das in der Tabelle mitgeteilte Ergebnis.

Integral 4, 6, 7, 16. $1/r_{12}$ wird nach Kugelfunktionen in Kugel- oder elliptischen Koordinaten entwickelt. Die Rechnung verläuft dann analog wie bei Sugiura*.

Integral 15. Die von Sugiura, l. c., angewendete Entwicklung von $1/r_{12}$ nach Kugelfunktionen in elliptischen Koordinaten wird quadriert und mit dem ersten Gliede abgebrochen:

$$1/r_{12}^2 = \left[\frac{1}{4} \log^2 \frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1} + \cdots \right] \quad \text{für} \quad \varrho_2 > \varrho_1 .$$

Die Integration über ϱ_1 wird von 0 bis ϱ_2 erstreckt. Wegen der Symmetrie des Integranden ist die Integration über den Bereich $\varrho_1 > \varrho_2$ durch Multiplikation mit 2 gegeben. Das Integral über ϱ_1 erhält die Form

$$\int_1^\infty \log^2 \frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1} \left[F(\varrho_2) - F(1) \right] d\varrho_2 .$$

An der Stelle $\varrho_2 = 1$, an welcher der $\log \frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1}$ unendlich wird, verschwindet der Integrand. Durch partielle Integration wird das Integral

$$\left| \left[F(\varrho_2) - F(1) \right] \cdot \int \log^2 \frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1} \, d\varrho_2 \right|_1^\infty$$

$$- \int_1^\infty d\varrho_2 \cdot \frac{d}{d\varrho_2} \left[F(\varrho_2) - F(1) \right] \cdot \int \log^2 \frac{\varrho_2 + 1}{\varrho_2 - 1} \, d\varrho_2 .$$

* Y. Sugiura, l. c.

	Zähler	Nenner	$a_0^3 \int \frac{\text{Zähler}}{\text{Nenner}} d\tau_1 d\tau_2$
1	u^2	R^2	$\frac{1}{\varrho^2}$
2	u^2	Rr_1	$\frac{1}{\varrho}$
3	u^2	Rp_1	$\frac{1}{\varrho^2}[1-e^{-2\varrho}(\varrho+1)]$
4	u^2	Rr_{12}	$\frac{1}{\varrho^2}\left[1-e^{-2\varrho}(\varrho+1)-e^{-2\varrho}\left(\frac{\varrho^3}{6}+\frac{3}{4}\varrho^2+\frac{3}{8}\varrho\right)\right]$
5	u^2	r_{12}^2	$\left[-\frac{7}{12}+e^{-2\varrho}Ei(+2\varrho)\left(\frac{5}{16\varrho}+\frac{5}{8}+\frac{\varrho}{2}+\frac{\varrho^2}{6}\right)+e^{+2\varrho}Ei(-2\varrho)\left(-\frac{5}{16\varrho}+\frac{5}{8}-\frac{\varrho}{2}+\frac{\varrho^2}{6}\right)\right]$
6	u^2	$r_{12}r_1$	$\frac{1}{\varrho}\left[1-e^{-2\varrho}\left(1+\frac{5}{4}\varrho+\frac{\varrho^2}{2}\right)\right]$
7	u^2	$r_{12}p_1$	$e^{-2\varrho}\left(\frac{3}{4}-\frac{\varrho}{2}\right)+\left(1+\frac{1}{2\varrho}\right)e^{-2\varrho}\left[Ei(+2\varrho)-C-\log 4\varrho\right]+\left(1-\frac{1}{2\varrho}\right)e^{+2\varrho}[Ei(-2\varrho)-Ei(-4\varrho)]$
8	u^2	r_1p_1	$\frac{1}{\varrho}[1-e^{-2\varrho}]$
9	u^2	r_1r_2	$\frac{1}{\varrho}[1-e^{-2\varrho}(\varrho+1)]$
10	u^2	r_2p_1	$\frac{1}{\varrho^2}[1-e^{-2\varrho}(\varrho+1)]^2$
11	u^2 u^2	p_1^2 r_2^2	$\left(1+\frac{1}{2\varrho}\right)e^{-2\varrho}Ei(+2\varrho)+\left(1-\frac{1}{2\varrho}\right)e^{+2\varrho}Ei(-2\varrho)$
12	uv	R^2	$\frac{S}{\varrho^2}$
13	uv uv	Rr_1 Rp_1	$e^{-\varrho}\sqrt{S}\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)$
14*	uv	Rr_{12}	$\left(\frac{1}{5\varrho}\left[-e^{-2\varrho}\left(-\frac{25}{8}+\frac{23}{4}\varrho+3\varrho^2+\frac{1}{3}\varrho^3\right)+\frac{6}{\varrho}\{S(C+\log\varrho)+S'Ei(-4\varrho)-2\sqrt{SS'}Ei(-2\varrho)\}\right]$
15	uv	r_{12}^2	$\approx 4\left\{e^{-2\varrho}\left(\frac{1}{8}+\frac{\varrho}{4}+\frac{5\varrho^2}{12}+\frac{\varrho^3}{6}-\frac{\varrho^4}{81}-\frac{\varrho^5}{27}\right)-e^{-\varrho}Ei(-\varrho)\left(-\frac{\varrho^2}{3}-\frac{\varrho^3}{3}-\frac{2\varrho^4}{27}+\frac{\varrho^5}{27}+\frac{\varrho^6}{81}\right)-Ei(-2\varrho)\left(\frac{4}{81}\varrho^6-\frac{5}{27}\varrho^4+\frac{\varrho^2}{3}\right)\right\}$

* Y. Sugiura, ZS. f. Phys. **45**, 484, 1927.

	Zähler	Nenner	$a_0^3 \int \frac{\text{Zähler}}{\text{Nenner}} d\tau_1 d\tau_2$
16	uv	$r_{12} r_1$	$e^{-2\varrho}\left(\frac{3}{4}-\frac{\varrho}{2}\right)+\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)e^{-\varrho}\sqrt{S}\,(C+\log\varrho)$
	uv	$r_{12} p_1$	$-\left(1-\frac{1}{\varrho}\right)e^{+\varrho}\sqrt{S'}\,Ei(-4\varrho)-Ei(-2\varrho)\left(\frac{2}{\varrho}-\frac{4\varrho}{3}\right)$
17	uv	r_1^2	$2e^{-\varrho}\sqrt{S}\left[-1+\left(1+\frac{1}{\varrho}\right)(C+\log 2\varrho)\right.$ $\left.-\left(1-\frac{1}{\varrho}\right)e^{+2\varrho}\,Ei(-2\varrho)\right]$
18	uv	$r_1 r_2$	$e^{-2\varrho}(1+\varrho)^2$
	uv	$r_1 p_2$	
19	uv	$r_1 p_1$	$2e^{-2\varrho}\sqrt{S}$

Das erste Glied verschwindet, im zweiten kommt nur mehr die bei $\varrho_2 = 1$ endliche Integralfunktion von $\log^2\frac{\varrho_2+1}{\varrho_2-1}$ vor, die durch die Reihenentwicklung

$$-4\left[\frac{1}{\varrho_2}+\frac{2}{9\varrho_2^3}+\cdots\right]$$

approximiert wird.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Gewährung eines Forschungsstipendiums, durch welches die vorliegende Arbeit ermöglicht wurde, zu besonderem Danke verpflichtet.

Berlin, Kaiser Wilhelm-Institut für Physik u. Institut für theoretische Physik an der Universität, 9. Dezember 1929.

Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation.

Von **O. v. Eberhard** in Essen.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1930.)

1. Einleitung. 2. Analyse der bei der Untersuchung verwendeten Voraussetzungen. 3. Herleitung der zur Kritik nötigen Formeln. 4. Innerer Zusammenhang zwischen den einzelnen Lösungssystemen. 5. Kritik an einigen in der Literatur zu findenden Lösungen. 6. Zur Kinematik der Relativbewegung.

1. Einleitung.

Wenn man die Lehrbücher der Mechanik und die Spezialwerke über äußere Ballistik daraufhin durchsieht, was sie über den Einfluß der Erdrotation auf die Geschoßbewegung im Vakuum zu sagen haben, stößt man auf die erstaunliche Tatsache, daß fast jeder Verfasser zu einem anderen Endergebnis kommt. Das an sich ziemlich einfach liegende Problem der Relativbewegung muß also hier noch Fallstricke und Tücken haben, die sich meist der Beachtung entziehen, und die erst bei schärferer Aufmerksamkeit zu entdecken sind. Es schien mir deshalb ein auch allgemeineres Interesse vorzuliegen, daß die Zusammenhänge einmal kritisch beleuchtet werden.

2. Analyse der Voraussetzungen.

Der Lehrgang, welcher in der äußeren Ballistik durchschritten wird, ist gewöhnlich der historische: Zuerst wird auf Grund der Beobachtungen über Schwere und Schwerebeschleunigung die Parabel im luftleeren Raum hergeleitet, welche entsteht, wenn auf den geworfenen Körper die nach Richtung und Größe während des ganzen Verlaufs der Bahn als konstant angesehene Schwerebeschleunigung wirkt. Diese Bahn ist diejenige, welche ich im weiteren Verlauf dieser Untersuchung der Kürze halber als naive Bahn (1) bezeichnen werde.

Dann macht der Ballistiklehrer mit seinen Hörern eine Reihe von Entdeckungen. Es handelt sich dabei um das Bewußtwerden dessen, daß erstens die Erde rotiert, und zweitens, daß infolge der Gestalt der Erde und infolge des allgemeinen Gravitationsgesetzes die Gravitationsbeschleunigung ihre Richtung und Größe von Ort zu Ort wechselt. Die

Abweichungen von der Parabelbahn, welche durch diese Umstände hervorgerufen werden, sind, wie unten gezeigt wird, ihrer Größenordnung nach so gering, daß sie noch als kleine Störungen behandelt werden können. Es ist deshalb für das Resultat bis auf vernachlässigbare Größen gleichgültig, welche der Störungsursachen zuerst, oder ob alle Störungsursachen gleichzeitig behandelt werden.

Bei der Berücksichtigung der Konvergenz der Vertikalen und der Abnahme der Schwerebeschleunigung mit der Höhe ist es auch bei der angestrebten Genauigkeit gleichgültig, für welche der nachfolgenden Annäherungen an die Wirklichkeit man sich entscheidet: Entweder wird angenommen, die Äquipotentialflächen der irdischen Schwere seien konzentrische Kugeln um einen gedachten Erdmittelpunkt, nämlich den Schnittpunkt des Lotes am Abschußpunkt mit der Erdachse, und die Schwerebeschleunigung nehme umgekehrt dem Quadrat des Abstandes von diesem fiktiven Erdmittelpunkt ab, und man vergleicht die unter diesen Annahmen errechnete Planetenbahn mit unserer naiven Bahn (1). Oder aber man macht die Annahme, die Äquipotentialflächen der Gravitation seien konzentrische Kugeln zu einer Erdkugel, deren Rotation man sich aufgehoben denkt, und die Gravitationsbeschleunigung nehme umgekehrt dem Quadrat der Entfernung vom Erdmittelpunkt ab, und man vergleicht die so entstehende Planetenbahn mit der Parabelbahn, welche auf dieser zur Ruhe gesetzten Erde durch die reine Gravitation hervorgebracht würde, wenn sie die Größe und Richtung der Gravitationsbeschleunigung am Abschußpunkt beibehalten würde, einer Bahn, welche im nachfolgenden als naive Bahn (2) bezeichnet werden wird.

Wie schon erwähnt, ist es prinzipiell gleichgültig, ob der eben besprochene Einfluß vor oder nach Behandlung der Erdrotationsfrage als Korrektur an den Ergebnissen angebracht war. Nun lassen sich aber die Resultate der Untersuchung des Erdrotationseinflusses ohne gewisse Vernachlässigungen in geschlossener Form nur hinschreiben, wenn man von der Variation der Erdschwere mit dem Ort, an welchem sich das Geschoß befindet, absieht. Deshalb untersuchen die meisten Ballistiker zuerst den Einfluß der Erdrotation und dann denjenigen der Variation der Erdschwere. Zwei Ausnahmen, welche den umgekehrten Weg einschlagen, werden weiter unten besprochen werden.

Die Sachlage ist also jetzt folgende: Bisher hat der Hörer sich nur mit der naiven Bahn (1), der Flugbahnparabel schlechtweg beschäftigt. So lange die Anfangsgeschwindigkeit klein und die Schußweite gering

war, stimmte die im Vakuum beobachtbare Flugbahn mit dieser naiven Bahn (1) innerhalb der Beobachtungsmöglichkeit genau überein. Wenn der Beobachter aber im luftleeren Raume die Anfangsgeschwindigkeit steigern würde, und zwar nur in einem solchen Maße, daß der Einfluß der Variation der Erdschwere sich noch nicht beobachten läßt, und er die Lage des Treffpunktes seiner Geschosse ausmessen würde, so würde er bald entdecken, daß die Koordinaten der Treffpunkte von den nach den Parabelgesetzen errechneten abweichen würden, und er würde versuchen, ob er diese Abweichungen durch Berücksichtigung des Einflusses der Erdrotation richtig berechnen kann.

Bevor wir uns aber mit den Lösungen dieser Aufgabe beschäftigen, wird eine kleine Rekapitulation aus der Geophysik nötig sein. Wir nehmen zunächst einmal an, wir seien imstande, die Erdrotation aufzuheben, ohne die Gestalt der Erde, die wir der Einfachheit halber als homogen ansehen wollen, zu ändern. Wir sind uns natürlich dessen bewußt, daß wir weder die Rotationsbewegung der Erde wirklich aufheben können, noch daß die Erde ihre Gestalt dann beibehielte. Diese Bemerkung ist nicht unnötig, denn es gibt Ballistiker, welche nicht die Parabelbahn, wie wir sie bei kleinen Geschwindigkeiten auf unserer rotierenden Erde, ohne Notiz von der Rotation zu nehmen, beobachten, als Vergleichsbahn ansehen, sondern die nicht beobachtbare, welche auf dieser zur Ruhe gesetzten Erde entstehen würde, mit anderen Worten: die oben erwähnte naive Bahn (2).

Die ruhende Erde weist ein Schwerefeld auf, welches mit dem Gravitationsfeld, mit dem die Erde die anderen Himmelskörper beeinflußt, identisch ist. Die Äquipotentialflächen des Gravitationsfeldes in nächster Nähe der Erde sind wegen der Abplattung und wegen der Inhomogenität der Erde keine Kugeln. Wir machen nun folgende Annahme: Wir legen (Fig. 1) im Abschußpunkt O eine Normale zur Äquipotentialfläche. Den Schnittpunkt M dieser Normalen mit der Erdachse bezeichnen wir als Erdmittelpunkt, und den Winkel der Normalen mit der Erdachse nennen wir $90^0 - \varphi_1$. Die Größe der Erdanziehung in O nennen wir g_1. Eine Masse m würde also in O auf der ruhenden Erde $m g_1$ wiegen. Nun wollen wir die Erde wieder in ihre gewohnte Rotation versetzen. Dann wissen wir: Gegenstände, die auf der Erde ruhen, erscheinen leichter als $m g_1$. Und zwar ist es so, als wirke in O außer $m g_1$ auf die Masse m eine Fliehkraft $m R \omega^2 \cos \varphi_1$ senkrecht zur Erdachse. Zwischen der in O wirksamen Schwerebeschleunigung, welche wir g nennen, und der Gravitations-

beschleunigung g_1 bestehen folgende Beziehungen: Beide Beschleunigungen liegen in der Meridionalebene. Aus Fig. 2 liest man ab:

$$g_1 \cos \varphi_1 - R\omega^2 \cos \varphi_1 = g \cos \varphi, \tag{1}$$

$$g_1 \sin \varphi_1 = g \sin \varphi. \tag{2}$$

Der sehr kleine Winkel Δ zwischen g und g_1 wird angenähert $\frac{HJ}{g_1}$,

$$\Delta \sim \frac{R\omega^2 \cos \varphi_1 \sin \varphi_1}{g_1} \quad \text{oder auch} \quad \Delta \sim \frac{R\omega^2 \cos \varphi \sin \varphi}{g}.$$

Mit gleicher Annäherung wird

$$g = g_1 - R\omega^2 \cos^2 \varphi_1. \tag{3}$$

Den Winkel φ bezeichnen wir als geographische Breite von O und die Richtung von g als die Lotrechte, die dazu senkrechte Ebene in O als den Horizont.

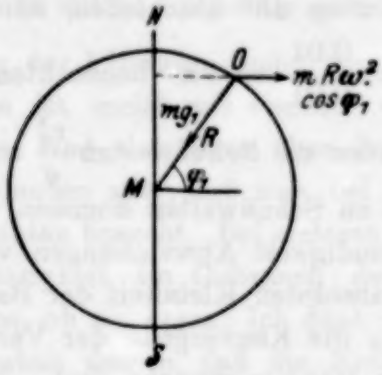


Fig. 1.

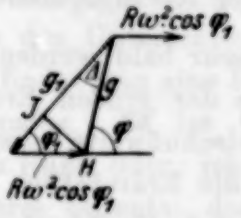


Fig. 2.

Es erhebt sich nun sofort die Frage: In bezug auf welche Grundrißebene haben wir unsere naive Parabelbahn zu berechnen, in bezug auf den Horizont oder in bezug auf die Normalebene zu OM in O? Ferner: Sollen wir die naive Bahn, bezüglich deren wir die Störungen ermitteln wollen, mit g berechnen oder mit g_1? Die Antwort hierauf ist meines Erachtens nicht schwer. Bei kurzen Bahnen haben wir selbstverständlich stillschweigend mit unserem Horizont und mit g gerechnet. Es muß dann schon aus Stetigkeitsgründen auch bei größeren Anfangsgeschwindigkeiten die naive Bahn ebenso gerechnet werden.

Es könnte scheinen, als wäre die Bedeutung, die wir dieser Frage beilegen, Haarspalterei. Aber wie sich zeigen wird, ist die Entscheidung über sie doch sehr wesentlich, und weil ein mir bekannter Autor mit Lebhaftigkeit die Anschauung vertritt: Als naive Bahn sehe ich diejenige

an, welche ich fände, wenn ich die Erddrehung aufheben könnte, also die naive Bahn (2), so möchte ich noch ein drastisches Gedankenexperiment machen: Wenn ich mir vorstellen kann, die Erde drehe sich nicht mehr, ohne deshalb elastisch ihre Gestalt zu verändern, so kann ich mir ebenso gut vorstellen, die Erde könne in so rasche Rotation versetzt werden, daß am Äquator beispielsweise

$$g = g_1 - R\omega^2 \cos^2 0^0 = 0{,}01 \text{ m/sec}^2$$

wird. (ω wäre dann etwa 17 mal so groß als die wirkliche Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation.) Wiederum sei die Erde starr und halte diese Zumutung ohne Formänderung aus. Am Äquator mögen nun Menschen von einer Zwergrasse leben, so klein, das ihnen Geschwindigkeiten von 0,1 m/sec noch als groß vorkommen. Diese Menschen mögen vernunftbegabt sein und physikalische Experimente anstellen wie wir. Wenn sie dann unter einer Luftpumpe ein Geschoß mit der Anfangsgeschwindigkeit $v_0 = 0{,}1$ m/sec unter $a = 45^0$ abschießen, so werden sie eine Schußweite von $\frac{v_0^2}{g} \sin 2a = \frac{0{,}01}{0{,}01} = 1$ m beobachten. Bei größeren Anfangsgeschwindigkeiten werden die Schußweiten $\frac{v_0^2}{g} = \frac{v_0^2}{0{,}01}$. Aber sehr bald werden diese Menschen zu Schußweiten kommen, wo sie infolge der großen Erdrotationsgeschwindigkeit Abweichungen von der Parabelschußweite messen, die bei der absoluten Kleinheit der Bahn nur durch die Erdrotation, nicht aber durch die Konvergenz der Vertikalen oder durch die Abnahme von g mit der Höhe verursacht sind. Die Bewohner der so rasch rotierenden Erde werden offenbar ihre Parabelbahn mit g berechnen und sie auf den Horizont beziehen. Der Vertreter der naiven Bahn (2) müßte diese Bahn mit der Gravitationsbeschleunigung der Erde, also mit $g_1 \sim 10$ m/sec berechnen. Bei ihm wäre also die naive Bahn, bezüglich deren er die Abweichungen durch die Erdrotation ermitteln möchte, 1000 mal kürzer als die wirklich beobachtete. Nun wurde mir aber von derselben Seite, die diese Anschauung vertritt, entgegengehalten: Ja, aber auf einer so rasch rotierenden Erde nimmt doch $g = g_1 - R\omega^2 \cos^2 \varphi_1$ mit wachsendem φ_1 gegen die Pole hin rapide zu. Es ist doch ungereimt, die naive Bahn an jedem Orte mit einem anderen g zu berechnen. Und wenn ich mir eine Bahn vorstelle, die sich über mehrere Breitengrade erstreckt, mit welchem g soll ich dann rechnen, mit dem g des Abschußpunktes oder mit dem g des Auftreffpunktes? Auf diesen Einwurf ist zu entgegnen: Die Wesen auf der rasch rotierenden Erde werden bei kleinen Schußweiten das g des Abschußpunktes als maßgebend

für die Schußweiten finden, und dem Umstand, daß sich g infolge Änderung der Zentrifugalkraft im Bereich der Flugbahn wesentlich ändert, trägt ja eben die Berücksichtigung der Erddrehung Rechnung, insofern als in den Endformeln auch Glieder vorkommen, welche die Wirkung der Fliehkräfte in jedem Punkte der Bahn richtig berücksichtigen, und in den ohne Vernachlässigungen auf gestellten Formeln auch dann, wenn diese Fliehkräfte beliebig große Werte annehmen.

Ein weiterer Einwurf, der gegenüber der von mir als naive Bahn (1) bezeichneten Bahn gemacht wurde, ist der, daß in dem g, mit dem diese naive Bahn berechnet worden ist, schon ein Teil der Wirkung der Erddrehung enthalten sei, nämlich die Fliehkraft in O. Das ist aber derjenige Teil der Wirkung der Erddrehung, der beim ruhenden Körper schon in Erscheinung tritt und der beim naiven Experimentator, welcher von der Erddrehung nichts weiß, bei der Berechnung seiner Flugbahn unbewußt mit in Rechnung gestellt wird.

In der Literatur findet man die Frage, was als naive Flugbahn anzusehen ist, meist mit ziemlich viel Leichtsinn behandelt. Die meisten Autoren sind sich zwar über den Unterschied zwischen g und g_1 völlig klar, glauben aber, daß man bei den Rechnungen den Unterschied nicht zu beachten braucht. Bei anderen Autoren wieder findet man eine logische Nachlässigkeit im Gebrauch der deutschen Sprache. Es ist für sie dasselbe, ob sie sagen: Ich denke mir die Erde in Ruhe, oder: ich bin in Unkenntnis dessen, daß die Erde rotiert. Ersteres bedeutet doch: Ich denke mir die Erdrotation aufgehoben, so daß die Erdschwerebeschleunigung sich von g auf g_1 ändert. Letzteres heißt: Ich weiß nichts davon, daß die Erde rotiert, ich muß also annehmen, sie rotiere nicht, die Gravitationsbeschleunigung betrage aber g. Wieder andere Autoren sagen: Ich denke mir den Abschußpunkt O zur Ruhe gebracht. Auch diese Fassung kann zu Mißverständnissen Anlaß geben. Gemeint ist damit: Ich will der Bequemlichkeit halber so rechnen, daß ich die absolute Bewegung von O nicht mehr zu berücksichtigen brauche, vielmehr so rechnen darf, als ob O ruhte, und sich die ganze Erde nicht um die Erdachse, sondern um eine Parallele zur Erdachse durch O drehte. Zu diesem Zwecke muß ich an dem Geschoß die Fliehkraftbeschleunigung des Abschußpunktes zu der Gravitationsbeschleunigung vektoriell addieren.

Nach obigen vorbereitenden Bemerkungen will ich nunmehr die Formeln für die Wirkung der Erdrotation in etwas anderer Weise, als dies gewöhnlich geschieht, ableiten. Ich rechne mit der Absolutbewegung,

weil die Methode der Benutzung der Scheinkräfte, also (bei konstantem ω) der negativ genommenen Beschleunigung des Koordinatenanfangs, der Zentrifugalkräfte bezüglich der in den Koordinatenanfang verlegten Drehachse und der Corioliskraft, merkwürdigerweise manchem Hörer Schwierigkeiten bereitet.

Ich habe oben ausgeführt, daß für den naiven Beobachter die Schwerebeschleunigung g in O durch die Erfahrung gegeben ist. Und ich stelle mich auf seinen Standpunkt, daß in dem ganzen Schwerefeld, innerhalb dessen sich ein in O abgefeuertes Geschoß bewegt, g nach Größe und Richtung unveränderlich sei. [Annahme (a).]

Wie nun unser Beobachter für die naive Bahn (1) die Annahme macht, g behalte im ganzen ihm zugänglichen Schwerefeld seine Größe und Richtung bei, nämlich die im Abschußpunkt herrschende, macht er jetzt für die Absolutbewegung dieselbe Annahme bezüglich g_1, daß dieses g_1 für die ganze Bahn (von der bewegten Erde aus beurteilt also für die ganze gestörte Bahn) die gleiche Größe und Richtung habe wie im Abschußpunkt, also die Rotationsbewegung und die Translationsbewegung des Abschußpunktes mitmache. [Annahme (b).]

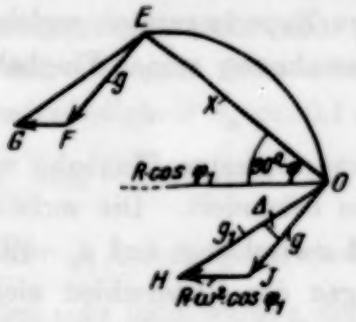


Fig. 3.

Wir machen uns klar, daß die Annahme (b) mit der Annahme (a) nicht völlig identisch ist, denn $g = \text{const}$ bedeutet z. B. in Fig. 3, die eine in der Meridianebene liegende Flugbahn darstellen möge, ein etwas anderes $g_1 = OH$ im Abschußpunkt O als $g_1 = EG$ im Auftreffpunkt E, weil FG nicht gleich $R\omega^2 \cos\varphi_1$, sondern gleich $(R\cos\varphi_1 - X\sin\varphi)\,\omega^2$ ist. Aus dem gleichen Grunde ist Winkel GEF nicht genau gleich Δ. Aber sowohl der Fehler in der Größe des kleinen Δ, wie des gegen g kleinen $R\omega^2\cos\varphi_1$ bedingen nur Fehler zweiter Ordnung im Resultat unseres Problems, wie man sich an den Endformeln leicht überzeugt. [Nur in dem in der Praxis nicht vorkommenden Falle, daß der Auftreffpunkt in merkbar anderen Breiten liegt als der Abschußpunkt, bedeutet $g = \text{const}$ die Berücksichtigung dessen, daß g_1 im Verlauf der Flugbahn vom Vektor OH in den Vektor EG übergeht, man würde für die gestörte Bahn also eine zusätzliche Störung berücksichtigen müssen, die etwa durch die Vektorgleichung $\frac{d\Delta\bar{v}}{dt} = (\overline{EG} - \overline{OH})\frac{t}{T}$ (T = Gesamtflugzeit) dargestellt werden kann. EG ist aus den Koordinaten des Endpunktes

der naiven Bahn (1) zu bestimmen. Das Integral der Störungsgleichung, nämlich $\Delta s = (\overline{EG} - \overline{OH})\frac{T^3}{6}$ ist dann an dem Resultat der gestörten Bahn als Korrektur nach Süden hin noch anzubringen.].

3. Herleitung der notwendigen Vergleichsformeln.

Nach unseren Vorbereitungen bietet die Aufstellung der nötigen Differentialgleichungen keine Schwierigkeiten mehr.

Wir legen (Fig. 4) im Abschußpunkt ein Koordinatensystem O, X, Y, Z, welches die Drehung der Erde mitmacht. X ist die Tangente an den Parallelkreis nach Osten, Y weist zu dem Nordpol des Himmelsgewölbes, Z ist senkrecht auf der Erdachse nach außen gerichtet.

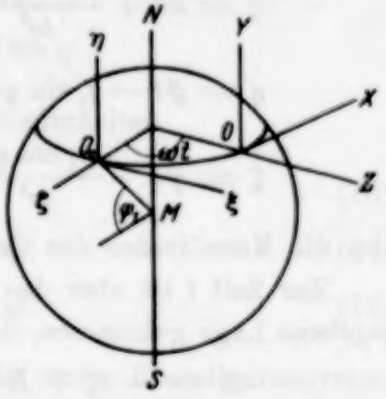


Fig. 4.

Im Augenblick des Abschusses, in welchem O mit O_0 übereinfällt, denken wir uns die Erdoberfläche mit einer glatten Haut überdeckt, auf welcher sich O_0 befindet, und an O_0 ein Koordinatensystem ξ, η, ζ angebracht, welches die Erddrehung nicht mitmacht. Die Achsen dieses Koordinatensystems sollen mit der Lage, welche die Achsen X, Y, Z zur Zeit $t = 0$ einnehmen, übereinfallen. Das Koordinatensystem der O_0, ξ, η, ζ ruht dann (abgesehen von der in unserem Problem stets vernachlässigten Beschleunigung des Erdmittelpunktes bezüglich des Sonnensystems) in einem Galileischen System.

Die Anfangsgeschwindigkeiten des Geschosses im Abschußpunkt seien bezüglich der beweglichen Achsen gleich α, β, γ, bezüglich der Achsen ξ, η, ζ gleich $(\alpha + R\omega\cos\varphi_1)$, β, γ.

In dem System der X, Y, Z hat die Gravitationsbeschleunigung nach unseren obigen Annahmen die Komponenten

$$g_{1X} = 0, \quad g_{1Y} = -g_1\sin\varphi_1, \quad g_{1Z} = -g_1\cos\varphi_1,$$

in dem System der ξ, η, ζ dagegen die Komponenten

$$g_{1\xi} = -g_1\cos\varphi_1\sin\omega t, \quad g_{1\eta} = -g_1\sin\varphi_1,$$
$$g_{1\zeta} = -g_1\cos\varphi_1\cos\omega t.$$

Es werden somit die Differentialgleichungen der Geschoßbewegung

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = -g_1 \cos\varphi_1 \sin\omega t, \tag{4}$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = -g_1 \sin\varphi_1, \tag{5}$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -g_1 \cos\varphi_1 \cos\omega t. \tag{6}$$

Alle drei Gleichungen lassen sich ohne weiteres integrieren und ergeben für die Absolutbahn, womit die Bahn gegen das ruhende System der ξ, η, ζ gemeint ist, die Bewegungsgleichungen

$$\xi = \alpha t + \frac{g_1 \cos\varphi_1}{\omega^2} \sin\omega t + \frac{R\omega^2 \cos\varphi_1 - g_1 \cos\varphi_1}{\omega} t,$$

$$\eta = \beta t - g_1 \sin\varphi_1 \frac{t^2}{2},$$

$$\zeta = \gamma t - \frac{g_1 \cos\varphi_1}{\omega^2}(1 - \cos\omega t),$$

also die Koordinaten des Geschosses als Funktionen der Flugzeit t.

Zur Zeit t ist aber das System der X, Y, Z in die in Fig. 4 wiedergegebene Lage gekommen, die durch die Transformationsgleichungen

$$X = -(\xi + R\cos\varphi_1)\sin\omega t + \xi\cos\omega t,$$

$$Y = \eta,$$

$$Z = (\zeta + R\cos\varphi_1)\cos\omega t + \xi\sin\omega t - R\cos\varphi_1$$

gekennzeichnet ist. Setzt man hier die Werte von ξ, η, ζ ein, so folgt

$$X = \left[\alpha - \frac{g_1\cos\varphi_1 - R\omega^2\cos\varphi_1}{\omega}\right] t\cos\omega t - \gamma t\sin\omega t + \frac{g_1\cos\varphi_1 - R\omega^2\cos\varphi_1}{\omega^2}\sin\omega t, \tag{7}$$

$$Y = \beta t - g_1\sin\varphi_1\frac{t^2}{2}, \tag{8}$$

$$Z = \left(\alpha - \frac{g_1\cos\varphi_1 - R\omega^2\cos\varphi_1}{\omega}\right) t\sin\omega t + \frac{g_1\cos\varphi_1 - R\omega^2\cos\varphi_1}{\omega^2} + \gamma t\cos\omega t - \frac{g_1\cos\varphi_1 - R\omega^2\cos\varphi_1}{\omega^2}\cos\omega t. \tag{9}$$

Dies sind aber schon die Werte der Koordinaten der Relativbahn, bezogen auf das System der X, Y, Z.

Von hier aus gabelt sich unser Rechnungsgang: Einmal transformieren wir auf ein Koordinatensystem, welches zur naiven Bahn (1) paßt, das andere Mal auf ein zur naiven Bahn (2) passendes Koordinatensystem.

Weg 1. Das erste Koordinatensystem wird aus X, Y, Z in zwei Schritten gewonnen. Zuerst transformieren wir auf ein Koordinatensystem O, X, y, u, behalten also O und die X-Achse bei, während die Ebene X, u mit dem Horizont in O und die y-Achse mit der Vertikalen in O übereinfällt. Der Winkel $y\,O\,Z$ ist dann gleich der geographischen Breite φ und u weist nach Süden.

Es wird

$$y = Y \sin\varphi + Z \cos\varphi,$$
$$u = -Y \cos\varphi + Z \sin\varphi.$$

In diesem System werden die Anfangsgeschwindigkeiten

$$v_X = \alpha, \tag{10}$$
$$v_y = \gamma \cos\varphi + \beta \sin\varphi, \tag{11}$$
$$v_u = \gamma \sin\varphi - \beta \cos\varphi. \tag{12}$$

Dann gehen wir von O, X, y, u auf ein neues Koordinatensystem O, x, y, z über, wobei $O\,x$ mit $O\,u$ den spitzen Winkel ψ, mit $O\,X$ den spitzen Winkel $90^0 - \psi$ einschließt. ψ wird so bestimmt, daß

$$v_z = v_u \sin\psi - v_X \cos\psi = 0 \tag{13}$$

oder

$$v_z = (\gamma \sin\varphi - \beta \cos\varphi) \sin\psi - \alpha \cos\psi = 0. \tag{14}$$

Dann ist $O\,x$ die Schußrichtung, gemessen in der Horizontalebene durch den Winkel ψ, den sie mit der Südrichtung $O\,u$ einschließt, und es wird, wenn der Winkel der Abgangsrichtung mit dem Horizont mit a bezeichnet wird,

$$\left.\begin{aligned} v_x &= v_u \cos\psi + v_X \sin\psi = v_0 \cos a, \\ \text{oder} \quad (\gamma \sin\varphi - \beta \cos\varphi) \cos\psi &+ \alpha \sin\psi = v_0 \cos a, \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

$$v_y = (\gamma \cos\varphi + \beta \sin\varphi) = v_0 \sin a. \tag{16}$$

Die Transformationsformeln werden

$$x = u \cos\psi + X \sin\psi,$$
$$z = u \sin\psi - X \cos\psi.$$

Vor Durchführung der Transformationen erinnern wir uns der Formeln (1) und (2). Mit ihnen wird

$$X = \left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega}\right) t\cos\omega t - \gamma t\sin\omega t + \frac{g\cos\varphi}{\omega^2}\sin\omega t, \tag{17}$$

$$Y = \beta t - g\sin\varphi\frac{t^2}{2}, \tag{18}$$

$$Z = \left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega}\right) t\sin\omega t + \frac{g\cos\varphi}{\omega^2} + \gamma t\cos\omega t - \frac{g\cos\varphi}{\omega^2}\cos\omega t. \tag{19}$$

Der Erdradius R kommt, wie man sieht, in den Formeln nicht mehr vor. Man findet jetzt

$$y = \left(-g\sin\varphi\frac{t^2}{2} + \beta t\right)\sin\varphi + \left\{\left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega}\right) t\sin\omega t + \frac{g\cos\varphi}{\omega^2}(1-\cos\omega t) + \gamma t\cos\omega t\right\}\cos\varphi,$$

$$u = \left(g\sin\varphi\frac{t^2}{2} - \beta t\right)\cos\varphi + \left\{\left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega}\right) t\sin\omega t + \frac{g\cos\varphi}{\omega^2}(1-\cos\omega t) + \gamma t\cos\omega t\right\}\sin\varphi,$$

oder, wenn man die trigonometrischen Funktionen von ωt in Reihen entwickelt und alle Glieder, die dann ω in höherer Potenz als der ersten enthalten, unterdrückt:

$$X = \alpha t - \gamma\omega t^2 + g\cos\varphi\,\omega\frac{t^3}{3}, \tag{20}$$

$$\begin{aligned} y &= (\beta\sin\varphi + \gamma\cos\varphi)\, t - g\frac{t^2}{2} + \alpha\omega t^2\cos\varphi, \\ &= v_y t - g\frac{t^2}{2} + \alpha\omega t^2\cos\varphi, \\ &= v_0\sin a t - g\frac{t^2}{2} + v_0\cos a\sin\psi\,\omega t^2\cos\varphi, \end{aligned} \tag{21}$$

$$\left.\begin{aligned} u &= (\gamma\sin\varphi - \beta\cos\varphi)\, t + \alpha\omega t^2\sin\varphi, \\ &= v_u t + \alpha\omega t^2\sin\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

Weiterhin wird

$$\begin{aligned} x &= u\cos\psi + X\sin\psi, \\ &= (v_u\cos\psi + \alpha\sin\psi)\, t + (\alpha\cos\psi\sin\varphi - \gamma\sin\psi)\,\omega t^2 \\ &\quad + g\cos\varphi\sin\psi\,\omega\frac{t^3}{3}, \end{aligned}$$

oder, da nach (15) $v_u \cos\psi + \alpha \sin\psi = v_0 \cos a$, und da ferner, wenn man für $\alpha \cos\psi \sin\varphi$ seinen Wert aus (14) einsetzt,

$$\alpha \cos\psi \sin\varphi - \gamma \sin\psi = -\sin\psi \cos\varphi (\gamma \cos\varphi + \beta \sin\varphi),$$

also mit (11)

$$= -\sin\psi \cos\varphi v_y,$$
$$= -\sin\psi \cos\varphi v_0 \sin a$$

wird,

$$x = v_0 \cos a\, t - \omega v_0 \sin a \sin\psi \cos\varphi\, t^2 + g \cos\varphi \sin\psi\, \omega \frac{t^3}{3}. \quad (23)$$

Schließlich ist

$$z = u \sin\psi - X \cos\psi,$$
$$= (v_u \sin\psi - \alpha \cos\psi)\, t + (\alpha \sin\varphi \sin\psi + \gamma \cos\psi)\, \omega t^2 - g \cos\varphi \cos\psi\, \omega \frac{t^3}{3},$$

oder mit (13), (10) und, da mit (15), nämlich mit

$$\alpha \sin\psi = v_0 \cos a - \gamma \sin\varphi \cos\psi + \beta \cos\varphi \cos\psi$$

$$\alpha \sin\varphi \sin\psi + \gamma \cos\psi = (\gamma \cos\varphi + \beta \sin\varphi) \cos\psi \cos\varphi + v_0 \cos a \sin\varphi,$$

also mit (16)

$$= v_0 \sin a \cos\psi \cos\varphi + v_0 \cos a \sin\varphi$$

wird,

$$z = (v_0 \sin a \cos\psi \cos\varphi + v_0 \cos a \sin\varphi)\, \omega t^2 - g \cos\varphi \cos\psi \frac{\omega t^3}{3}. \quad (24)$$

(21), (23) und (24) sind die Gleichungen für einen beliebigen Flugbahnpunkt.

Für den Endpunkt $y = 0$ wird die Flugzeit aus (21)

$$T = \frac{v_0 \sin a}{\frac{g}{2} - v_0 \cos a \sin\psi\, \omega \cos\varphi} \sim \frac{2 v_0 \sin a}{g}\left[1 + \frac{2 v_0 \cos a \sin\psi\, \omega \cos\varphi}{g}\right]. \quad (25)$$

Wir erhalten damit unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ω

$$x_e = v_0 \cos a \frac{2 v_0 \sin a}{g} + v_0 \cos a \frac{2 v_0 \sin a}{g} \frac{2 v_0 \cos a \sin\psi\, \omega \cos\varphi}{g}$$
$$- \omega v_0 \sin a \sin\psi \cos\varphi \frac{4 v_0^2}{g^2} \sin^2 a + g \cos\varphi \sin\psi \frac{\omega}{3} \frac{8 v_0^3 \sin^3 a}{g^3}.$$

Da nun die Schußweite der Naivbahn (1)

$$v_0 \cos a \frac{2 v_0 \sin a}{g}$$

ist, wird nach kleiner Rechnung die Schußweitenänderung, welche die Erdrotation verursacht,

$$\Delta x = \frac{4}{3g^2}\,\omega v_0^3 \cos\varphi \sin a\,[4\cos^2 a - 1]\sin\psi. \tag{26}$$

Ebenso wird

$$z_e = \frac{4\,\omega v_0^3 \sin^2 a}{g^2}\left(\cos a \sin\varphi + \frac{\sin a \cos\varphi \cos\psi}{3}\right). \tag{27}$$

Dies sind also im Horizont die Abweichungen gegenüber der naiven Bahn (1), welche für ein Geschoß mit den Anfangsgeschwindigkeitskomponenten α, β, γ errechnet werden.

Weg 2. Das passende Koordinatensystem wird aus X, Y, Z wieder in zwei Schritten gewonnen. Zuerst transformieren wir auf ein Koordinatensystem $O X y_1 u_1$, behalten also O und die X-Achse bei, während die Ebene X, u_1 mit der auf dem Erdradius R in O senkrechten Ebene und Oy mit dem verlängerten Erdradius übereinfällt. Der Winkel $y_1 O Z$ ist dann gleich φ_1 in Fig. 1, und u_1 weist nach Süden. Es wird

$$\left.\begin{aligned} y_1 &= \quad Y\sin\varphi_1 + Z\cos\varphi_1, \\ u_1 &= -Y\cos\varphi_1 + Z\sin\varphi_1. \end{aligned}\right\} \tag{28}$$

In diesem System werden die Anfangsgeschwindigkeiten

$$\left.\begin{aligned} v_X &= \alpha, \\ v_{y_1} &= \gamma\cos\varphi_1 + \beta\sin\varphi_1, \\ v_{u_1} &= \gamma\sin\varphi_1 - \beta\cos\varphi_1. \end{aligned}\right\} \tag{29}$$

Dann gehen wir von $O X y_1 u_1$ auf ein neues Koordinatensystem $O x_1 y_1 z_1$ über, wobei $O x_1$ mit $O u_1$ den spitzen Winkel ψ_1, mit OX den spitzen Winkel $90^0 - \psi_1$ einschließt. ψ_1 wird so bestimmt, daß

$$v_{z_1} = v_{u_1}\sin\psi_1 - v_X\cos\psi_1 = 0 \tag{30}$$

oder

$$(\gamma\sin\varphi_1 - \beta\cos\varphi_1)\sin\psi_1 - \alpha\cos\psi_1 = 0. \tag{31}$$

Dann ist $O x_1$ die Schußrichtung, gemessen in der Normalebene zum Erdradius durch den Winkel ψ_1, den sie mit der Südrichtung $O u_1$ einschließt, und wenn wir den Abgangswinkel bezüglich der Ebene $x_1 O z_1$ mit a_1 bezeichnen,

$$v_{x_1} = v_{u_1}\cos\psi_1 + v_X\sin\psi_1$$

oder mit (29)

$$= (\gamma\sin\varphi_1 - \beta\cos\varphi_1) + \alpha\sin\psi_1 = v_0\cos a_1. \tag{32}$$

Nach (27)

$$v_{y_1} = \gamma\cos\varphi_1 + \beta\sin\varphi_1 = v_0\sin a_1. \tag{33}$$

Die Transformationsformeln werden

$$x_1 = u_1 \cos \psi_1 + X \sin \psi_1,$$
$$z_1 = u_1 \sin \psi_1 - X \cos \psi_1.$$

Wenn wir in (7) und (9) die trigonometrischen Funktionen von ωt in Reihen entwickeln, Glieder mit höheren Potenzen von ω als der ersten unterdrücken, aber doch Glieder mit $R\omega^2$ beibehalten, weil $R\omega \sim 400$ m/sec ist, folgt mit (28)

$$X = \alpha t - \gamma \omega t^2 + g_1 \cos \varphi_1 \omega \frac{t^3}{3}, \tag{34}$$

$$y_1 = (\gamma \cos \varphi_1 + \beta \sin \varphi_1) t - \frac{g_1 t^2}{2} + R\omega^2 \cos^2 \varphi_1 \frac{t^2}{2} + \alpha \cos \varphi_1 \omega t^2$$
$$= v_{y_1} t - \frac{g_1 - R\omega^2 \cos^2 \varphi_1}{2} t^2 + v_0 \cos a_1 \sin \psi_1 \omega t^2 \cos \varphi_1; \tag{35}$$

$$u_1 = (\gamma \sin \varphi_1 - \beta \cos \varphi_1) t + \alpha \omega \sin \varphi_1 t^2 + R\omega^2 \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \frac{t^2}{2}$$
$$= v_{u_1} t + v_X \omega \sin \varphi_1 t^2 + R\omega^2 \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \frac{t^2}{2}. \tag{36}$$

Nun wird

$$x_1 = u_1 \cos \psi_1 + X \sin \psi_1$$
$$= (v_{u_1} \cos \psi_1 + \alpha \sin \psi_1) t + (v_X \sin \varphi_1 \cos \psi_1 - \gamma \sin \psi_1) \omega t^2$$
$$+ R\omega^2 \sin \varphi_1 \cos \varphi_1 \cos \psi_1 \frac{t^2}{2} + g_1 \cos \varphi_1 \sin \psi_1 \omega \frac{t^3}{3}.$$

Bedenkt man, daß

$$v_{u_1} \cos \psi_1 + \alpha \sin \psi_1 = v_0 \cos a_1$$

und daß man wegen (29)

$$\gamma = v_{u_1} \sin \varphi_1 + v_{y_1} \cos \varphi_1$$

und deshalb statt $v_X \sin \varphi_1 \cos \psi_1 - \gamma \sin \psi_1$ schreiben kann:

$$v_X \sin \varphi_1 \cos \psi_1 - v_u \sin \varphi_1 \sin \psi_1 - v_{y_1} \cos \varphi_1 \sin \psi_1$$

und statt dessen wegen

$$v_X \cos \psi_1 - v_{u_1} \sin \psi_1 = 0$$

auch einfach

$$- v_{y_1} \cos \varphi_1 \sin \psi_1,$$

so wird schließlich

$$x_1 = v_0 \cos a_1 t - v_{y_1} \cos \varphi_1 \sin \psi_1 \omega t^2 + R\omega^2 \sin 2\varphi_1 \cos \psi_1 \frac{t^2}{4}$$
$$+ g_1 \cos \varphi_1 \sin \psi_1 \frac{\omega t^3}{3}. \tag{37}$$

Ebenso findet man für z_1 zunächst

$$z_1 = (v_{u_1} \sin \psi_1 - \alpha \cos \psi_1) t + (v_X \sin \varphi_1 \sin \psi_1 + \gamma \cos \psi_1) \omega t^2 + R \omega^2 \sin 2 \varphi_1 \sin \psi_1 \frac{t^2}{4} - g_1 \cos \varphi_1 \cos \psi_1 \frac{\omega t^3}{3}.$$

Da aber nach (30)

$$v_{u_1} \sin \psi_1 - \alpha \cos \psi_1 = 0$$

und da aus

$$v_X \sin \varphi_1 \sin \psi_1 + \gamma \cos \psi_1,$$

weil

$$\gamma = v_{u_1} \sin \varphi_1 + v_{y_1} \cos \varphi_1,$$

$$v_X \sin \varphi_1 \sin \psi_1 + v_{u_1} \sin \varphi_1 \cos \psi_1 + v_{y_1} \cos \varphi_1 \cos \psi_1$$

folgt, und dies mit

$$v_X \sin \psi_1 + v_{u_1} \cos \psi_1 = v_0 \cos a_1$$

gleich

$$v_0 \cos a_1 \sin \varphi_1 + v_{y_1} \cos \varphi_1 \cos \psi_1$$

wird,

$$z_1 = (v_0 \cos a_1 \sin \varphi_1 + v_{y_1} \cos \psi_1 \cos \varphi_1) \omega t^2 + R \omega^2 \sin 2 \varphi_1 \sin \psi_1 \frac{t^2}{4} - g_1 \cos \varphi_1 \cos \psi_1 \frac{\omega t^3}{3}. \quad (38)$$

Die Abweichungen des Endpunktes gewinnt man aus $y_1 = 0$. Es wird nach (35) die Flugzeit T_1

$$T_1 = \frac{v_{y_1}}{\frac{g_1 - R \omega^2 \cos^2 \varphi_1}{2} - v_0 \cos a_1 \sin \psi_1 \cos \varphi_1 \omega},$$

$$T_1 \sim \frac{2 v_{y_1}}{g_1} \left[1 + \frac{R \omega^2 \cos^2 \varphi_1}{g_1} + \frac{2 v_0 \cos a_1 \sin \psi_1 \cos \varphi_1 \omega}{g_1} \right].$$

Mit erlaubten Vernachlässigungen wird, wenn man $\frac{2 v_{y_1}}{g_1} = T$ setzt

$$x_1 = v_0 \cos a_1 T + \cos \varphi_1 \omega v_0 \frac{\cos^2 a_1}{\sin a_1} \sin \psi_1 T^2 - \cos \varphi_1 \sin \psi_1 v_0 \sin a_1 \frac{\omega T^2}{3} + R \omega^2 \cos^2 \varphi_1 \operatorname{cotg} a_1 \frac{T^2}{2} + R \omega^2 \cos \varphi_1 \sin \varphi_1 \cos \psi_1 \frac{T^2}{2}.$$

Setzt man nun als Schußweite der naiven Bahn (2)

$$x_0 = v_0 \cos a_1 T,$$

so wird

$$\Delta x_1 = \omega\left(\frac{2 v_0 \sin a_1}{g_1}\right)^2 \cos\varphi_1 \left[v_0 \sin\psi_1 \left(\frac{\cos^2 a_1}{\sin a_1} - \frac{1}{3}\sin a_1\right) + \frac{R\omega}{2}\left(\cos\varphi_1 \operatorname{cotg} a_1 + \sin\varphi_1 \cos\psi_1\right)\right]. \quad (39)$$

Ebenso wird

$$z_1 = \frac{4\omega v_0^2 \sin^2 a_1}{g_1^2}\left[v_0\left(\cos a_1 \sin\varphi_1 + \frac{1}{3}\sin a_1 \cos\varphi_1 \cos\psi_1\right) + \frac{R}{4}\omega \sin 2\varphi_1 \sin\psi_1\right]. \quad (40)$$

4. Zusammenhang zwischen den Formeln (26), (27) einerseits und (39), (40) andererseits.

Wir sind zu folgenden Resultaten gelangt: Ein und dieselbe absolute Geschoßbewegung, also ein und dieselbe Geschoßbahn im Koordinatensystem $\xi\eta\zeta$, gibt gegen die mit der irdischen Schwere berechnete naive Bahn (1), gemessen in einem Koordinatensystem, gebildet aus Horizont und Vertikale (Schußrichtung gemessen durch Abgangswinkel a gegen den Horizont und durch Azimut ψ gegen die Südrichtung), die Abweichungen (26) und (27).

Gegen eine mit der reinen Gravitationskraft berechnete naive Bahn (2), gemessen im Koordinatensystem Erdradius und Normalebene zum Erdradius (Schußrichtung gemessen durch den Abgangswinkel a_1 gegen diese Normalebene und Azimut ψ_1 gegen die Südrichtung in der Normalebene), ergibt dieselbe absolute Bahn die Abweichungen (39) und (40). Sie unterscheiden sich von (26) und (27), abgesehen von der Indizes 1, nur durch Glieder mit $R\omega^2$.

Man sieht nun ohne weiteres, daß es, wenigstens bei den Verhältnissen auf der Erde, bis auf Größen zweiter Ordnung, gleichgültig ist, ob man in den genannten Endformeln $g_1\,\varphi_1\,\psi_1\,a_1$ oder $g\,\varphi\,\psi\,a$ einsetzt.

Dieser Umstand ist neben den anderen schon erwähnten für das in der Literatur zu findende Durcheinander mitverantwortlich zu machen.

Der Unterschied in den Endresultaten ist in erster Linie durch den Unterschied in der Größe und Richtung von g und g_1, also durch den Unterschied zwischen den Beschleunigungen, welche die beiden naiven Bahnen formen, bedingt.

Das läßt sich leicht zeigen: In Fig. 5 stellt OBC die auf dem Erdradius nach O senkrechte Ebene dar. Es ist $OA = v_0$, $AD = v_0 \sin a_1$

die Richtung von g_1, ADC parallel zur Meridianebene im Abschußpunkt, AC die Richtung von g, welche nach früherem den Winkel

$$\Delta = \frac{R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1}{g_1}$$

mit g_1 einschließt. Die naive Bahn (1) verläuft in der Ebene OAC, welche durch v_0 und g gebildet wird. Die naive Bahn (2) verläuft in

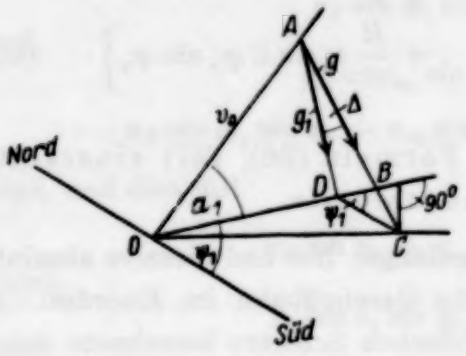


Fig. 5.

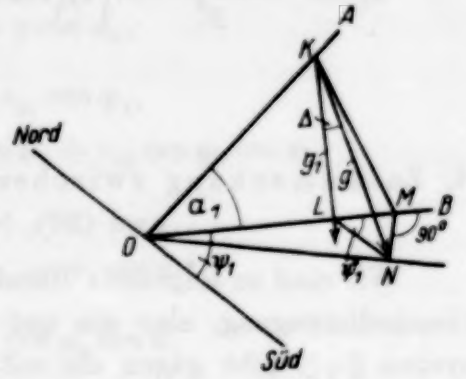


Fig. 6.

der Ebene OAB durch v_0 und g_1. In der Basisebene OBC weicht also die naive Bahn (1) von der naiven Bahn (2) um den Winkel BOC nach rechts ab. Dieser ist aber

$$\sphericalangle BOC \sim \frac{BC}{OD} = \frac{DC\sin\psi_1}{OD} = \frac{AD\Delta\sin\psi_1}{OD} = \Delta\sin\psi_1\operatorname{tg}a_1$$
$$= \frac{R\omega^2\cos\varphi_1\sin\varphi_1}{g_1}\sin\psi_1\operatorname{tg}a_1.$$

Die naive Bahn (1) liegt also bei einer Schußweite von ungefähr $x = \frac{2v_0^2\sin a_1\cos a_1}{g_1}$ um $x\sphericalangle BOC$

$$= \frac{2v_0^2\sin a_1\cos a_1}{g_1}\cdot\frac{R\omega^2\cos\varphi_1\sin\varphi_1\sin\psi_1\operatorname{tg}a_1}{g_1}$$

rechts von der naiven Bahn (2).

Um dieses Maß ist aber gerade z_1 größer als z.

Ferner hat die naive Bahn (2) eine Länge von $\frac{v_0^2\sin 2a_1}{g_1}$. Die Projektion der naiven Bahn (1) auf die Ebene AOB der naiven Bahn (2) unterscheidet sich von letzterer Bahn dadurch, daß statt g_1 die Projektion von g auf die Ebene AOB die genannte Projektion der naiven Bahn (1) formt. In Fig. 6 ist O der Abschußpunkt, OA die Richtung der Anfangs-

geschwindigkeit, BON wieder die Normalebene auf dem Erdradius R, KL die Richtung (nicht die Größe) von g_1, $KN = g$, KM die Projektion von g auf die Ebene der naiven Bahn (2). KM läßt sich in zwei Komponenten zerlegen, KL und LM. Von KL wissen wir bereits aus Früherem, daß es bis auf kleine Größen höherer Ordnung gleich $\sim g \sim g_1 - R\omega^2 \cos^2 \varphi_1$ ist. Da der Winkel

$$LKN = \Delta = \frac{R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1}{g_1}$$

ist, wird

$$LN \sim \frac{R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1}{g_1} g \sim R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1$$

und

$$LM \sim R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1 \cos\psi_1.$$

Dadurch, daß bei der Projektion der Bahn (1) KL nach abwärts wirkt, bei der naiven Bahn (2) dagegen g_1, wird die Schußweite der Projektion um

$$\frac{v_0^2 \sin 2a_1}{KL} - \frac{v_0^2 \sin 2a_1}{g_1} = v_0^2 \sin 2a_1 \left[\frac{1}{g_1 - R\omega^2 \cos^2\varphi_1} - \frac{1}{g_1}\right]$$
$$\sim \frac{4 v_0^2 \sin^2 a_1}{g_1^2} \cdot \frac{R\omega^2}{2} \cos^2\varphi_1 \operatorname{cotg} a_1 \qquad (41)$$

größer als die Schußweite der naiven Bahn (2). Dadurch, daß die Komponente LM in der Schußrichtung wirkt, und zwar während der Zeit T, wird außerdem die Projektion der naiven Bahn (1) noch um

$$LM \cdot \frac{T^2}{2} = R\omega^2 \cos\varphi_1 \sin\varphi_1 \cos\psi_1 \frac{T^2}{2} \qquad (42)$$

größer als die naive Bahn (2). Infolge der gemeinschaftlichen Einwirkung beider Komponenten addieren sich die Wirkungen (41) und (42). Zusammen sind sie aber gerade so groß wie der Unterschied von (26) und (39).

5. Kritik an einigen in der Literatur zu findenden Lösungen.

Die nunmehr gewonnenen Ergebnisse versetzen uns in die Möglichkeit, die in der Literatur enthaltenen Lösungen unseres Problems zu beurteilen. Dies soll wenigstens an einigen besonders interessanten Beispielen geschehen.

Die oben für die Abweichungen von der naiven Bahn (1) gefundenen Formeln (26) und (27) findet man bei Routh*. Er schreibt auf Grund

* E. J. Routh, Dynamics, II, S. 27 u. f. (Deutsche Ausgabe, Leipzig 1928.)

allgemeiner Betrachtungen über die Relativbewegung die Differentialgleichungen für das Koordinatensystem, welches wir mit X, y, u bezeichnet haben, an. Er „bringt den Punkt O zur Ruhe“ * (was hierunter zu verstehen ist, vergleiche unsere Ausführungen S. 533) und eliminiert dadurch die Beschleunigung des Koordinatenanfangs, welche gleich $R\omega^2 \cos\varphi_1$ ist. Indem er diese vektoriell mit der Gravitationsbeschleunigung vereinigt, tritt als eingeprägte Kraft in seinen Gleichungen nur noch die Schwerebeschleunigung auf und ω^2 findet man in seinen genauen Gleichungen dann natürlich nicht mehr mit dem Erdradius R multipliziert vor. Routh kommt deshalb auch, trotzdem er dann schon in den Differentialgleichungen die Glieder mit ω^2 unterdrückt, zu den richtigen Endresultaten. Eng an Routh schließt sich an die Darstellung bei Kraft**. Auch Résal verfolgt einen ähnlichen Gedankengang, der sich bis auf Poisson zurückverfolgen läßt.

Zu den Formeln (39) und (40) gelangt der französische Ballistiker Charbonnier*** unter Benutzung eines Koordinatensystems, welches wir mit $X y_1 u_1$ bezeichnet haben. Er muß, um zu seinen Resultaten zu gelangen, als naive Bahn die naive Bahn (2) verwenden, spricht dieses auch an einer Stelle aus****. Er vergißt diesen Umstand aber im Verlauf seiner Ausführungen, denn er wendet die erhaltenen Resultate dann ohne Bedenken auf eine naive Bahn (2) an† (siehe unten). Er wird zu diesem Fehler um so leichter verführt, als er zwar den Unterschied zwischen Attraktion und Schwere klar erkennt, aber später unbedenklich die Schwere als auf den Erdmittelpunkt hingerichtet annimmt und mit ihr an Stelle der Attraktion rechnet.

Der Gedankengang Charbonniers ist sehr interessant. In Nr. 116 seines Werkes gibt er eine kurze Darstellung der klassischen Theorie der Relativbewegung in der Herleitung von Résal und spricht die Meinung aus, die Resultate der klassischen Theorie seien falsch, weil Glieder mit $R\omega^2$ zu Unrecht darin vernachlässigt seien. Darin irrt sich Charbonnier, denn, wie wir oben gezeigt haben, fallen die Glieder bei in zulässiger Weise erfolgender Benutzung von g statt g_1 automatisch heraus, und das Nichtauftreten von Gliedern mit $R\omega^2$ zum Beispiel in den Differentialgleichungen von Routh ist vollkommen korrekt.

---

* E. J. Routh, l. c. S. 28.
** F. Kraft, Sammlung von Problemen, I, S. 302 u. f. Stuttgart 1884.
*** P. Charbonnier, Balistique ext. rationelle, II, S. 129 u. f. Paris 1907.
**** l. c. S. 134.
† l. c. S. 183.

Charbonnier glaubt nun, die Vernachlässigung der Glieder mit $R\omega^2$ durch Beschreiten eines anderen Weges vermeiden zu können, aber er erhält diese Glieder aus einem ganz anderen Grunde, wie schon erwähnt, weil er als naive Bahn unsere naive Bahn (2) gewählt hat.

Charbonnier rechnet mit der absoluten Bewegung. Er verwendet in für den Hörer sehr instruktiver Weise ein induktives Annäherungsverfahren zur Gewinnung seiner Formeln. Zuerst betrachtet er eine Flugbahn am Pol. Dann untersucht er einen Schuß am Äquator in der Meridianebene; dabei zerlegt er die Bewegung des Abschußpunktes in eine Translationsbewegung in der Tangente an den Äquator, wobei die Attraktion, die immer nach dem Mittelpunkt der Erde hinzeigt, allmählich eine seitliche Komponente enthält. Dann führt er den bisher auf der Tangente fortgeschrittenen Abschußpunkt auf den Äquator durch eine zweite Translationsbewegung zurück, dreht das Koordinatensystem entsprechend der Drehung, welche es in Wirklichkeit ausgeführt hat und berechnet die Wirkung dieser Verschiebung und Drehung auf die Koordinaten des Treffpunktes. Die gleichen Überlegungen stellt Charbonnier bezüglich eines Schusses am Äquator in der Ebene des Äquators an.

Den Schuß am Äquator unter beliebigem Azimut gewinnt Charbonnier aus den beiden vorigen Spezialfällen, indem er den Vektor der Erdrotation in zwei Komponenten, eine in der Horizontalprojektion der Schußrichtung, eine horizontal und senkrecht zur vorigen zerlegt. Die zweite dieser Komponenten wirkt analog dem Spezialfall, daß man in der Äquatorebene schießt, die andere analog dem Fall, daß man am Äquator in der Meridianebene schießt. Durch Superposition beider Wirkungen erhält Charbonnier das gewünschte Resultat.

Nach diesen Vorbereitungen führt Charbonnier den allgemeinsten Fall auf die vorhergehenden zurück. Er zerlegt den Erdrotationsvektor in eine Komponente längs MO (Fig. 4.) Diese Komponente ergibt eine Wirkung, die derjenigen eines Schusses vom Pol aus analog ist. Die zweite Komponente liegt senkrecht zur ersten in der Meridianebene, sie wirkt sich ähnlich aus wie das Schießen am Äquator unter beliebigem Azimut. Charbonnier superponiert auch hier wieder die einzelnen Teilwirkungen, muß dann aber, da die nicht unendlich kleinen Drehungen, die den einzelnen Komponenten entsprechen, den Abschußpunkt O auf einem größten Kugelkreis geführt haben, zum Parallelkreis zurückkehren, also zu dem Resultat seiner Komposition eine Korrektur hinzufügen.

Dieser Punkt ist wohl zu beachten. Denn die weiter unten besprochene Arbeit von Hänert begeht den Fehler, diese Korrektur zu unterlassen.

Mit Hilfe seiner eingehenden Überlegungen kommt Charbonnier schließlich zu den Formeln (39) und (40).

Daß er überall mit a, ψ, g, φ anstatt mit $a_1, \psi_1, g_1, \varphi_1$ rechnet, macht sein Resultat nur um Größen zweiter Ordnung fehlerhaft. Aber man muß aus seinen Ausführungen schließen, daß er der Meinung ist, seine Endformeln stellten die Abweichungen von der naiven Bahn (1) dar, während sie doch die Abweichungen von der naiven Bahn (2) ergeben. So berechnet Charbonnier aus seinen Formeln die Abweichungen für den vertikalen Schuß*, indem er $a_1 = 90^0$ setzt. Dabei hat er an anderer Stelle** richtig als vertikal die Richtung der Schwere bezeichnet. In Wirklichkeit ist in seinem Koordinatensystem, welches in unseren Bezeichnungen x_1, y_1, z_1 heißt, $a_1 = 90^0$ gar nicht vertikal, sondern $a_1 = 90^0$, oder, was dasselbe ist, die y_1-Achse, schließt mit der Vertikalen den Winkel ein, den ich Δ nannte. Also ist $a_1 = 90^0$ eigentlich kein Schuß senkrecht nach oben, sondern ein Schuß nach Süden unter $90^0 - \Delta$. Folgerichtig erhält Charbonnier für diesen Fall eine Abweichung vom Abschußpunkt nach Süden, während die richtige Rechnung für den wirklich vertikalen Schuß eine Abweichung vom Abschußpunkt nach Norden ergibt.

Natürlich lassen sich die Charbonnierschen Ergebnisse für einen beliebigen Schuß auch fehlerfrei anwenden. Dann muß man aber wie folgt überlegen: Ich habe auf der Erde mit a, v_0 und g einen Schuß abgegeben und hätte mit diesen Elementen, wenn ich mich um die Erdrotation nicht kümmere, unter der Einwirkung von g im Vakuum eine Schußweite S unter dem Azimut ψ zu erwarten. (Auch bei Berücksichtigung des Luftwiderstandes rechnet man ja stets mit g und nicht mit g_1.) Mit g_1 hätte ich eine um soundsoviel andere Schußweite und Schußrichtung zu erwarten. Gegenüber dieser hypothetischen Flugbahn geben mir dann die Charbonnierschen Formeln die richtigen Werte der Abweichungen, welche durch die Erdrotation hervorgerufen werden.

Die bisher besprochenen Verfahren wählen als ungestörte Bahn entweder die Parabel, welche durch g, oder die Parabel, welche durch g_1 erzeugt wird. Der Weg zu weiterer Verfeinerung der Resultate ist dann der, daß man in ihnen noch Korrekturen für die Krümmung der Erdoberfläche

* l. c. S. 183.
** l. c. S. 137.

(welche verursacht, daß der Treffpunkt unterhalb des Mündungshorizontes liegt), ferner für die Abnahme der Gravitationsbeschleunigung mit der Höhe und für die Konvergenz der Vertikalen, mit anderen Worten für den Übergang von der Parabel zur elliptischen Bahn einführt.

Wir haben oben schon erwähnt, daß auch die umgekehrte Reihenfolge der Operationen gewählt werden kann: also erst Übergang zur elliptischen Bahn und dann Untersuchung, wie die elliptische Bahn durch die Erdrotation gestört wird. Diesen Weg hat Verfasser* seinerzeit zur Prüfung der Zulässigkeit, Erdrotation und Unterschied zwischen Parabelbahn und elliptischer Bahn getrennt zu berechnen, beschritten, die Ergebnisse einer solchen Rechnungsweise aber nur zu einer quantitativen Kontrollrechnung benutzt. Hänert** hat den gleichen Weg eingeschlagen, um so zu geschlossenen Formeln zu gelangen. Die Hänertsche Arbeit soll hier näher besprochen werden, weil sie zwar die Verhältnisse sehr klar durchleuchtet, aber infolge einiger Fehler, die sehr lehrreich sind, zu irreführenden Resultaten gelangt.

Hänert hat sich dankenswerterweise die Aufgabe gestellt, für den Flugbahnendpunkt mit einfachsten Mitteln, ohne Verwendung der Begriffe der Relativbewegung, zu einleuchtenden Resultaten zu gelangen, und er hat dies in sehr schöner Weise durchgeführt. Er wählt als naive Bahn die elliptische Bahn, die unserer naiven Bahn (2) entspricht, nämlich diejenige Bahn, welche entstände, wenn man die Rotation der Erde wirklich aufheben könnte, wenn an der Erdoberfläche also nicht g, sondern g_1 beobachtet würde.

Zuerst leitet Hänert für die Beziehung zwischen der Schußweite der elliptischen Bahn S und ihrer Flugzeit T_1 mit Hilfe des Flächensatzes und der Simpsonschen Regel die Näherungsformel ab

$$S = \frac{v_0 \cos a_1 \; T_1}{1 + \frac{2\,(v_0 \sin a_1)^2}{3\,g\,R}}, \tag{43}$$

die mit den Ergebnissen der genauen Rechnung für den beabsichtigten Zweck genügend genau übereinstimmt.

Dann stellt Hänert Betrachtungen an, die wir unter Benutzung unserer Buchstabenbezeichnungen nachfolgend hier kurz wiedergeben: In Fig. 7 sei die Zeichenebene die Normalebene auf dem Erdradius in O, und

* O. v. Eberhard, Einiges über die Ballistik großer Schußwerte, Kap. VI. Berlin 1924.

** Artilleristische Monatshefte 1926 und L. Hänert, Geschütz und Schuß, S. 209 u. ff.. Berlin 1928.

zwar mache sie die Drehung der Erde nicht mit. OA' sei die Projektion der naiven Bahn, OA die Projektion der tatsächlichen Absolutbahn. OK sei die Projektion der Absolutgeschwindigkeit v_2 des Geschosses. Die Rotationsgeschwindigkeit der Erde zerlegt Hänert ebenso wie Charbonnier in eine Komponente um den Erdradius MO von der Größe $\omega \sin \varphi_1$ und in eine um eine Achse in der Meridianebene von O, die senkrecht auf MO steht, von der Größe $\omega \cos \varphi_1$. Vermöge der letzteren bewegt sich der Abschußpunkt längs der Abszissenachse der Figur mit der Geschwindigkeit $c = R\,\omega \cos \varphi_1$, vermöge der ersteren dreht sich die Abschußrichtung OA um O mit der Winkelgeschwindigkeit $\omega \sin \varphi_1$. Nach Ablauf der Flugzeit T_1 hat sich also nach Hänert der Abschußpunkt von O nach Q hin begeben, wobei $OQ = R\,\omega \cos \varphi_1 T_1$, und die Richtung der naiven Bahn OA' hat sich aus der Lage QQ' (wo QQ'

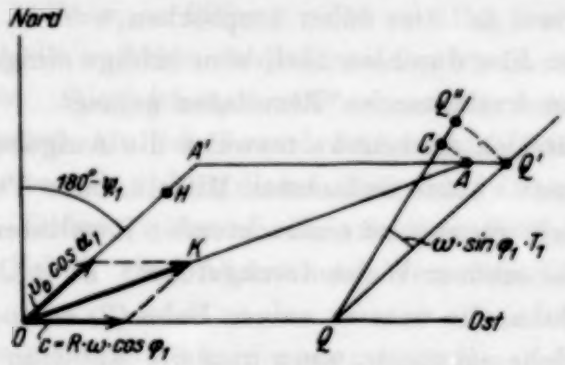


Fig. 7.

gleich und parallel OA') um den Winkel $\omega \sin \varphi_1 T_1$ in die Lage QQ'' gedreht. In der gleichen Zeit ist das Geschoß auf seiner Absolutbahn nach A gelangt. AC ist offenbar die Seitenabweichung, welche von Q aus beobachtet wird, ebenso CQ'' die Schußweitenverkürzung.

Nach der Fig. 7 ergibt sich

$$AA' = OA \cdot \frac{c}{OK}.$$

Da OA nach der von Hänert abgeleiteten Formel (43), wenn a_2 der Abgangswinkel der Absolutbahn,

$$OA = \frac{OK \,.\, T_1}{1 + \dfrac{2\,(v_2 \sin a_2)^2}{3\,g\,R}} = \frac{OK \,.\, T_1}{1 + \dfrac{2\,(v_0 \sin a_1)^2}{3\,g\,R}}$$

ist, findet Hänert

$$AA' = \frac{c\,T_1}{1 + \dfrac{2\,(v_0 \sin a_1)^2}{3\,g\,R}}.$$

Mit diesem Werte liest Hänert leicht aus Fig. 7 ab

$$\Delta X_1 = \frac{-4\omega}{3 g_1^3} \cos\varphi_1 \sin\psi_1 v_0^3 \sin^3 a_1,$$

$$\Delta Z_1 = \frac{4\omega}{g_1^3} v_0^3 \sin^3 a_1 (\operatorname{cotg} a_1 \sin\varphi_1 + \tfrac{1}{3}\cos\varphi_1 \cos\psi_1).$$

Hänert hat als naive Bahn eine Ellipse gewählt, die unserer naiven Bahn (2) entspricht, seine Resultate müßten also bis auf Größen zweiter Ordnung mit unseren Formeln (39) und (40) und den Resultaten von Charbonnier übereinstimmen. Das tun sie nicht. Sein ΔZ_1 stimmt durch einen eigentümlichen Zufall mit unserem z_e, Formel (27), überein, sein ΔX_1 weicht von allen oben abgeleiteten Resultaten ab. Es müssen also in den Hänertschen Ableitungen noch Fehler stecken, von deren Vorhandensein ich Herrn Hänert auch überzeugen konnte*. Der eine Fehler, den ich zuerst darlegen möchte, ist folgender: Die Zeichnung Fig. 7 ist unter der Annahme entworfen, die Länge der naiven Bahn OA' und diejenige der Absolutbahn OA ständen in demselben Verhältnis zueinander, wie die Projektionen der Anfangsgeschwindigkeiten $v_0 \cos a_1$ und $v_2 \cos a_2 = OK$. Infolgedessen wäre auch, wie in Fig. 7, AA' parallel OQ. Diese Beziehung gilt aber in Wirklichkeit nur für Parabelbahnen, nicht aber für elliptische Bahnen, mit denen Hänert arbeitet. Ist in einem beliebigen Maßstab OA die Absolutbahn, so ist die naive Bahn nicht gleich OA', sondern um ein Stück $A'H$ kürzer. Die Länge von $A'H$ findet man leicht wie folgt: Nach einer genügend genauen Näherungsformel** gilt für die Länge der elliptischen Bahn X, wenn v_0 die Anfangsgeschwindigkeit, a_1 der Abgangswinkel, R der Erdradius, $X_p = \frac{v_0^2 2 \sin a_1 \cos a_1}{g_1}$ die Parabelschußweite,

$$X \sim \frac{X_p}{1 - \frac{X_p \operatorname{cotg} a_1}{2R}} \sim X_p \left(1 + \frac{X_p \operatorname{cotg} a_1}{2R}\right) = X_p \left(1 + \frac{v_0^2 \cos^2 a_1}{g_1 R}\right).$$

Nennt man nun

$$\frac{v_0^2 2 \sin a_1 \cos a_1}{g_1} = X_{1p}, \qquad \frac{v_2^2 2 \sin a_2 \cos a_2}{g_1} = X_{2p},$$

so wird

$$OH = X_{1p}\left(1 + \frac{v_0^2 \cos^2 a_1}{g_1 R}\right) \quad \text{und} \quad OA = X_{2p}\left(1 + \frac{v_2^2 \cos^2 a_2}{g_1 R}\right).$$

* Herr Hänert wird demnächst in der Artilleristischen Rundschau eine berichtigte Herleitung erscheinen lassen.

** Herleitung in O. v. Eberhard, Einiges über die Ballistik großer Schußweiten, Kap. IV, Berlin 1924.

Nach Hänert ist

$$OA' = OA\frac{v_0\cos a_1}{v_2\cos a_2}$$

und da

$$\frac{X_{1p}}{X_{2p}} = \frac{2v_0\cos a_1}{2v_2\cos a_2}\cdot\frac{v_0\sin a_1}{v_2\sin a_2}$$

und wegen $v_0\sin a_1 = v_2\sin a_2$

$$\frac{X_{1p}}{X_{2p}} = \frac{v_0\cos a_1}{v_2\cos a_2}$$

ist, wird

$$OA' = OA\,\frac{X_{1p}}{X_{2p}},$$

also

$$OA' = X_{1p}\left(1+\frac{v_2^2\cos^2 a_2}{g_1 R}\right).$$

Es wird also

$$A'H = OA' - OH,\quad A'H = \frac{X_{1p}}{g_1}\left(\frac{v_2^2\cos^2 a_2}{R} - \frac{v_0^2\cos^2 a_1}{R}\right).$$

Da aber nach Fig. 7

$(OK)^2 = v_2^2\cos^2 a_2 = v_0^2\cos^2 a_1 + c^2 + 2v_0\cos a_1\, c\sin\psi_1$ und $c = R\omega\cos\varphi_1$,

wird

$$A'H = \frac{X_{1p}}{g_1}\,\omega\cos\varphi_1\,(R\omega\cos\varphi_1 + 2v_0\cos a_1\sin\psi_1).$$

Korrigiert man das Hänertsche ΔX_1 um diesen Wert, so erhält Hänert

$$\Delta X_1 = \frac{2\omega}{3g_1^2}\,v_0^3\cos\varphi_1\sin a_1\,[2v_0\sin\psi_1\,(4\cos a_1 - 1) + 3R\omega\cos\varphi_1\cos a_1].$$

Auch jetzt stimmen Δx_1 und ΔZ_1 Hänerts noch nicht mit Formel (39) und (40) überein.

In der Tat enthält die Hänertsche Arbeit noch einen weiteren Fehler: Er zerlegt, wie oben dargelegt, den Vektor der Rotationsgeschwindigkeit in eine Komponente $\omega\sin\varphi_1$ um O und in eine Komponente $\omega\cos\varphi_1$, welche nach Hänerts Ansicht den Abschußpunkt auf dem größten Kugelkreis, welcher den Parallelkreis in O berührt, herumführt. Dies ist nicht richtig. Das Superpositionsprinzip, welches für unendlich kleine Drehungen zulässig ist, gilt nicht mehr für endliche Drehungen. In der Tat würde der Abschußpunkt bei der Hänertschen Darstellung im Verlauf einiger Stunden an den Erdäquator kommen, während er doch auf dem Parallelkreis bleiben muß. Während sich der Großkreis auf der Hänertschen Darstellung Fig. 7 als die Gerade O—Ost abbildet, bildet sich der Parallelkreis auf der Tangentialebene als ein Kegelschnitt ab mit einer geodätischen Krümmung, deren Krümmungskreis in O, wie in der Differentialgeometrie gelehrt wird, den Radius $R\,\mathrm{cotg}\,\varphi_1$ hat. Am leichtesten sieht man dies ein, wenn man die Kugel durch einen Kegel-

mantel mit der Mantellinie $R \operatorname{cotg} \varphi_1$ im Parallelkreis berühren läßt, diesen Mantel rückwärts aufschneidet und in die Ebene ausbreitet. Bei dieser Darstellung bildet sich der Parallelkreis als genaue Kreislinie ab. Bei der Hänertschen Projektion müßte die Abbildung des Parallelkreises innerhalb des Betrachtungsbereichs bis auf Größen zweiter Ordnung mit dieser Kreislinie übereinstimmen. Auch die Werte auf der Kugel selbst sind innerhalb des betrachteten Bereichs bis auf Größen zweiter Ordnung denen auf der Projektionsebene gleich. Die Hänertsche Fig. 7 müßte also gemäß Fig. 8 berichtigt werden, PH''' wird die naive Bahn OH

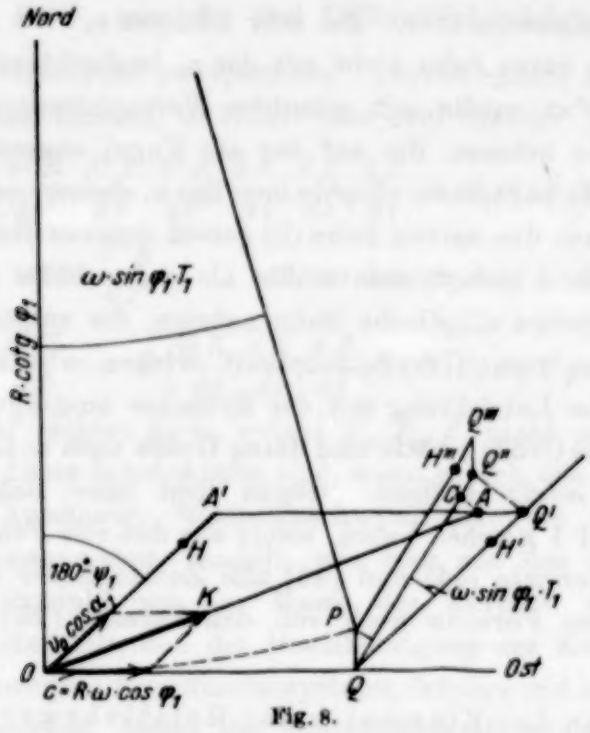


Fig. 8.

nach Verlauf der Flugzeit T_1 und der Endpunkt der Absolutbahn A liegt gegen den richtigen Ort P des Abschußpunktes zur Zeit T_1 noch um

$$QP\cos(180^0 - \psi_1 - \omega \sin \varphi_1 T_1) \sim QP\cos(180^0 - \psi_1),$$

kürzer als Hänert findet. QP ist aber, wie man aus der Fig. 8 abliest:

$$QP = R \operatorname{cotg} \varphi_1 [1 - \cos(\omega \sin \varphi_1 T_1)] \sim R \operatorname{cotg} \varphi_1 \, \omega^2 \frac{\sin^2 \varphi_1 \, T_1^2}{2}.$$

Es wird also schließlich

$$\Delta x_1 = \frac{2\omega}{3 g_1^2} v_0^2 \cos \varphi_1 \sin a_1 \Big[2 v_0 \sin \psi_1 (4 \cos^2 a_1 - 1) + 3 R \omega \cos \varphi_1 \cos a_1, + R \operatorname{cotg} \varphi_1 \, \omega \frac{\sin^2 \varphi_2 \, T_1^2}{2} \cos \psi_1 \Big]. \quad (44)$$

Dies ist aber der richtige Wert (39), den auch Charbonnier erhält.

Ebenso wird gemäß Fig. 8 das Hänertsche ΔZ_1 um $QP \sin(180^0 - \psi_1)$ vergrößert, also auf

$$\Delta Z_1 = \frac{4\omega}{g_1^3}\left[\operatorname{cotg} a_1 \sin\varphi_1 + \frac{1}{3}\cos\varphi_1 \cos\psi_1\right] v_0^3 \sin^3 a_1 + R\cos\varphi_1 \sin\varphi_1 \frac{\omega^2 T_1^2}{2} \sin\psi_1; \quad (45)$$

dies ist der Wert (40).

Nun kommt für Hänert noch eine kleine Schwierigkeit: Die berichtigten Werte beziehen sich auf die mit g_1 berechnete naive Bahn, also auf eine Bahn, die entstände, wenn man vor dem Abschuß die Erde zum Stillstehen veranlassen würde. Bei sehr kleinem v wird aber, wie oben ausgeführt, diese naive Bahn nicht mit der zu beobachtenden Parabelbahn übereinfallen. Man müßte mit erlaubten Vernachlässigungen als naive Bahn eine solche nehmen, die auf der als Kugel angesehenen Erdoberfläche aus der Hänertschen elliptischen Bahn ebenso entsteht, wie die naive Bahn (1) aus der naiven Bahn (2) gemäß unseren Betrachtungen auf S. 535. Oder kurz gesagt, man müßte als naive Bahn mit genügender Annäherung diejenige elliptische Bahn nehmen, die entstände, wenn auf das Geschoß eine reine Gravitationskraft wirken würde, die von dem Schnittpunkte der Lotrichtung mit der Erdachse ausginge, welche an der Erdoberfläche die Größe g hätte und deren Größe nach außen hin nach dem Newtonschen Gesetz abnähme. Gegen diese naive Bahn würden, wie wir im Abschnitt 4 gesehen haben, sofort aus den von Fehlern gereinigten Hänertschen Formeln (44) und (45) alle Zusatzglieder wegfallen, durch welche sich diese Formeln noch von den Formeln (26) und (27) unterscheiden.

6. Von der Kinematik der Relativbewegung.

Es wird dem einen oder anderen der Leser aufgefallen sein, daß ich die Formeln, die ich benötigte, nur durch Integration der Absolutbewegung abgeleitet habe und auf das Hilfsmittel der Theorie der Relativbewegung lieber verzichtete. Dies geschah nur aus dem Grunde, weil ich den vielen, denen die Beschäftigung mit der Theorie der Relativbewegung ferner liegt, das Verständnis der Zusammenhänge unseres Problemes erleichtern wollte.

In Wirklichkeit gibt es kaum eine Aufgabe, bei welcher ein Teilgebiet der Relativbewegung leichter verständlich zu machen ist als unser Problem. Wenn ich einen Schuß im luftleeren Raume abgeben und seine Bahn genau registrieren würde, ohne zu beachten, daß die Erde sich dreht, so würde ich konstatieren müssen, daß relativ zur Erde ge-

messen das Geschoß sich so bewegt, als ob auf das Geschoß außer der Schwerkraft noch gewisse Kräfte wirkten. Wollte ich also vor Beobachtung der Bahn diese in Gedanken so konstruieren, daß sie nachher auch mit den Beobachtungen übereinstimmt, so müßte ich außer der Schwerkraft am Geschoß noch gewisse Scheinkräfte anbringen. Die Größe dieser Kräfte findet der Anfänger am leichtesten, wenn er zunächst die Gleichungen für die Transformation der ruhenden Koordinaten auf bewegte Koordinaten aufstellt und sie zweimal nach der Zeit differenziert. Sind $\xi\,\eta\,\zeta$ kartesische Koordinaten im ruhenden System und $X\,Y\,Z$ solche im bewegten System, so sind $m\frac{d^2\xi}{dt^2} = P_1$ usw. die drei Differentialgleichungen der Absolutbewegung des Geschoßschwerpunktes. Transformiert man hier auf die beweglichen Koordinaten, so erhält man drei Gleichungen von der Form

$$f\left(\frac{d^2X}{dt^2}, \frac{d^2Y}{dt^2}, \frac{d^2Z}{dt^2}, \frac{dX}{dt}, \frac{dY}{dt}, \frac{dZ}{dt}, X, Y, Z, P_1\right) = 0.$$

Löst man sie nach $\frac{d^2X}{dt^2}, \ldots$ auf, so folgen drei Gleichungen von der Form

$$\frac{d^2X}{dt^2} = \Phi\left(\frac{dX}{dt}, \frac{dY}{dt}, \frac{dZ}{dt}, X, Y, Z, P_1, P_2, P_3\right). \qquad (46)$$

Die Glieder der rechten Seite, welche P_1, P_2, P_3 nicht enthalten, sind die Scheinkräfte. Diese Scheinkräfte sind, wenn es sich wie in unserem Falle um ein mit konstanter Winkelgeschwindigkeit um eine feste Achse rotierendes Bezugssystem handelt, wie man aus den Gleichungen (46) abliest: das Produkt aus der Masse des Körpers, dessen Bewegung untersucht werden soll, und der Beschleunigung des Koordinatenanfangspunktes des bewegten Koordinatensystems, letztere mit entgegengesetztem Vorzeichen versehen, ferner die Zentrifugalkraft $m\varrho\omega^2$ um die in den Koordinatenanfang verlegt gedachte Drehachse von dieser Drehachse senkrecht auf ihr weggerichtet, und schließlich die Corioliskraft $2mv_p\omega$, wobei v_p die Komponente der Relativgeschwindigkeit, welche in eine Ebene senkrecht auf der Drehachse fällt, bedeutet. Die Corioliskraft steht senkrecht auf v_p. Stellt man sich in die Drehachse so, daß ω eine Linksdrehung bedeutet, so ist die Corioliskraft, wenn man in der Richtung v_p blickt, nach rechts gerichtet. Wenden wir nun diese Erkenntnisse, die offenbar im wesentlichen eine Denk- und Rechenökonomie bedeuten, auf unseren Fall an, so finden wir: In dem System der X, Y, Z, welches wir oben verwendeten, ist $P_1 = 0$, $P_2 = -mg_1\sin\varphi_1$, $P_3 = -mg_1\cos\varphi_1$. Die mit entgegengesetzten Vorzeichen versehene Beschleunigung von O ist $0, 0, mR\omega^2\cos\varphi_1$. Die Parallele zur Drehachse durch O ist die Y-Achse.

Mithin sind die Komponenten von $m\varrho\omega^2$: $mX\omega^2$, 0, $mZ\omega^2$. Von $2mv_p\omega$ sind die Komponenten $-2mv_z\omega$, 0, $2mv_x\omega$.

Unsere Bewegungsgleichungen werden also

$$m\frac{d^2X}{dt^2} = mX\omega^2 - 2m\frac{dZ}{dt}\omega,$$

$$m\frac{d^2Y}{dt^2} = -mg_1\sin\varphi_1,$$

$$m\frac{d^2Z}{dt^2} = mZ\omega^2 + mR\omega^2\cos\varphi_1 - mg_1\cos\varphi_1 + 2m\frac{dX}{dt}\omega$$

mit den Anfangsbedingungen $X_0 = Y_0 = Z_0 = 0$.

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_0 = \alpha, \quad \left(\frac{dY}{dt}\right)_0 = \beta, \quad \left(\frac{dZ}{dt}\right)_0 = \gamma.$$

Der Vollständigkeit halber bringe ich hier noch ein Integrationsverfahren, welches auf die Kinematik der Relativbewegung ein interessantes Licht wirft.

Wir setzen wieder

$$-R\omega^2\cos\varphi_1 + g_1\cos\varphi_1 = g\cos\varphi \quad \text{und} \quad g_1\sin\varphi_1 = g\sin\varphi.$$

Dann wird

$$\left.\begin{aligned}\frac{d^2X}{dt^2} &= X\omega^2 - 2\frac{dZ}{dt}\omega,\\ \frac{d^2Y}{dt^2} &= -g\sin\varphi,\\ \frac{d^2Z}{dt^2} &= Z\omega^2 - g\cos\varphi + 2\frac{dX}{dt}\omega.\end{aligned}\right\} \quad (47\,*)$$

Die zweite dieser Gleichungen gibt

$$Y = \beta t - g\sin\varphi\frac{t^2}{2}. \quad (48)$$

Die dritte mit i multipliziert zur ersten addiert gibt, wenn man noch

$$X + iZ - \frac{ig\cos\varphi}{\omega^2} = w$$

setzt, also

$$(w)_0 = -\frac{ig\cos\varphi}{\omega^2} \quad \text{und} \quad \left(\frac{dw}{dt}\right)_0 = \alpha + i\gamma,$$

$$\frac{d^2w}{dt^2} - 2i\omega\frac{dw}{dt} + i^2\omega^2 w = 0.$$

---

* In den Gleichungen (47) werden von vielen Autoren die Glieder $X\omega^2$ und $Z\omega^2$ als vernachlässigbar gestrichen. Dies ist solange zulässig, als man beim Resultat nicht Glieder mit ω^2 berücksichtigen muß. Für die Berechnung der Abweichung in der Meridianebene beim vertikalen Schuß benötigt man solche Glieder. Näheres vgl. O. v. Eberhard, Einiges über die Ballistik großer Schußweiten l. c.

Hieraus folgt durch Integration

$$w = \left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega} + i\gamma\right) t\, e^{i\omega t} - \frac{i g\cos\varphi}{\omega^2} e^{i\omega t}$$

oder

$$X + iZ = \left(\alpha - \frac{g\cos\varphi}{\omega} + i\gamma\right) t\, e^{i\omega t} - \frac{i g\cos\varphi}{\omega^2} e^{i\omega t} + \frac{i g\cos\varphi}{\omega^2}. \quad (49)$$

Die Gleichungen (48) und (49), welche mit (7), (8) und (9) identisch sind, lassen nachfolgende kinematische Interpretation zu (Fig. 9): Auf dem Zifferblatt einer Uhr mit dem Mittelpunkt A dreht sich ein Zeiger AD von der Länge $\frac{g\cos\varphi}{\omega^2}$ aus der Nullstellung AO mit der Winkelgeschwindigkeit ω im Sinne eines gewöhnlichen Uhrzeigers; in D ist mit dem Zeiger AD ein Arm DE verbunden, der gegen AD unter einem Winkel τ fest einstellbar ist, wobei $\operatorname{tg}\tau = \frac{\frac{g\cos\varphi}{\omega} - \alpha}{\gamma}$. Auf DE bewegt sich mit sich selbst parallel von D aus eine Röhre FY, die auf der Zeichenebene senkrecht steht mit der gleichförmigen Geschwindigkeit $\sqrt{\gamma^2 + \left(\frac{g\cos\varphi}{\omega} - \alpha\right)^2}$ in der Richtung DE. In der Röhre wird eine Masse m (das Geschoß) mit der Geschwindigkeit β nach aufwärts geworfen und mit der Kraft $mg\sin\varphi$ nach abwärts gezogen. Dann beschreibt diese Masse abzüglich des Zifferblattes ZOX den Weg des Geschosses relativ zur Erdoberfläche, wenn ZOX bezüglich der Erde so orientiert ist, daß X in der Parallelkreisebene nach Osten, Z in dieser nach Süden weist und die Röhre FY parallel der Drehachse der Erde ist und nach dem Polarstern hinweist*.

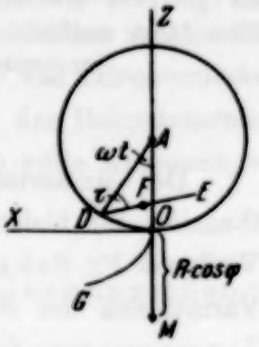


Fig. 9.

Läßt man außerdem die Uhr selbst um eine Achse M parallel OY im Abstand $Z = -R\cos\varphi$ mit der Winkelgeschwindigkeit ω links herum rotieren, so beschreibt das Geschoß die Absolutbahn im Raum.

* Ist $\gamma = 0$ und $\alpha = 0$, so ist die Projektion der Relativbahn auf die XZ-Ebene die Kreisevolvente OG.

Eine Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Jaumannschen Gravitationstheorie.

Von **Franz Hlučka** in Brünn.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Dezember 1929.)

An Hand von theoretischen Betrachtungen und empirischem Zahlenmaterial wird gezeigt, daß die Jaumannsche Gravitationstheorie in ihrer erweiterten Form sich als geeignet erweist, die Anomalien der Planetenbahnen richtig wiederzugeben. Dies führt zugleich zur numerischen Auswertung einiger charakteristischen Konstantenkomplexe der Jaumannschen Gravitationstheorie.

Einleitung.

Der numerischen Nachprüfung der Jaumannschen Gravitationstheorie* ist bisher nur eine Veröffentlichung gewidmet worden. Der Verfasser Fr. Schenner** findet, daß die aus den beobachteten säkularen Variationen der Bahnelemente der Planeten berechneten Konstanten der Jaumannschen Grundgleichungen teilweise imaginär, teilweise negativ sich ergeben, während sie nach der Theorie sämtlich positiv und reell sein sollen. Er zieht daraus den Schluß, daß die Jaumannsche Theorie nicht geeignet sei, die Gravitationsvorgänge richtig zu beschreiben. Daß dieser Schluß voreilig ist, hat schon E. Lohr*** hervorgehoben, da für die Beurteilung der Jaumannschen Theorie deren erweiterte Fassung**** herangezogen werden müßte, und der Ausbau dieser Theorie noch verschiedene Möglichkeiten offen läßt. Sodann hat eine Nachrechnung erwiesen, daß bei Jaumann einige Rechenfehler unterlaufen sind, was aber für die Auswertung der Formeln von keiner praktischen Bedeutung wird. Ferner habe ich gefunden, daß Schenner die bei den Jaumannschen Formeln notwendige Umkehrung des Vorzeichens der Werte für die anomalen Periheldrehungen nicht beachtet hat; freilich wird auch damit die Unzulänglichkeit der Ergebnisse noch nicht behoben.

Ich habe zunächst versucht, unter Zugrundelegung des einfachen Gleichungssystems eine Anpassung an die Beobachtungen zu erzielen, indem ich die Planeten aus einem inneren Kern und umgebender Mantelschicht aufgebaut annahm. Aber es war nicht möglich, innerhalb der zulässigen Grenzen der verfügbaren Konstanten eine merkliche Änderung

---

* G. Jaumann, Wien. Ber. **121** [2a], 95, 1912.
** Fr. Schenner, Astron. Nachr. **219**, 307, 1923.
*** E. Lohr, Wien. Ber. **133** [2a], 35, 1924.
**** G. Jaumann, l. c. S. 177.

der früheren Ergebnisse zu erhalten. Es schien daher geboten, die Theorie von ihren Grundlagen aus auf ihre Leistungsfähigkeit nach den verschiedenen Richtungen in qualitativer wie quantitativer Hinsicht zu prüfen. Das Ergebnis ist im ersten Teile zusammengefaßt und weist die Fälle auf, wo mit der einfachen Theorie das Auslangen nicht gefunden werden kann. Diese Schwierigkeiten sind sämtlich dadurch zu beheben, daß an Stelle gewisser Konstantenkomplexe Differenzen von solchen treten, und dies trifft für die erweiterte Jaumannsche Gravitationstheorie zu. Der innere Grund dieser Erweiterung hängt eng mit den letzten Prinzipien (Energie- und Entropieprinzip) des physikalischen Weltbildes zusammen, wie im folgenden gezeigt wird. Im zweiten Teile wird das astronomische Hauptresultat der Theorie, die Variationsgleichungen der Bahnelemente, einer quantitativen Auswertung unterzogen, wobei sich volle Anpassungsfähigkeit an die Erfahrung nachweisen läßt.

I. Allgemeine Grundlagen der erweiterten Jaumannschen Gravitationstheorie.

Jaumann schreibt das erweiterte Gleichungssystem folgendermaßen*:

$$\varrho\alpha\frac{d\chi}{dt}+\beta\chi\,\mathrm{div}\,(\varrho\mathfrak{v})+k\varrho=\mathrm{div}\,(n\nabla\chi). \tag{I}$$

$$\varrho\alpha'\frac{d\chi'}{dt}+\beta'\chi'\,\mathrm{div}\,(\varrho\mathfrak{v})-k'\varrho=\mathrm{div}\,(n'\nabla\chi'). \tag{II}$$

$$\varrho\alpha''\frac{dT}{dt}+\beta''T\,\mathrm{div}\,\mathfrak{v}-k''\varrho=\mathrm{div}\,(n''\nabla T). \tag{III}$$

$$\varrho\frac{d\mathfrak{v}}{dt}+\varrho\nabla(\beta\chi+\beta'\chi')+\nabla(\beta''T)=0. \tag{IV}$$

$$\frac{d\varrho}{dt}+\varrho\,\mathrm{div}\,\mathfrak{v}=0. \tag{V}$$

Darin bedeuten: χ, χ' die beiden Gravitationspotentiale, deren ersteres für Gravitationsanziehungen, letzteres für Gravitationsabstoßungen bestimmend sein soll, T die Temperatur, ϱ die Dichte, $\mathfrak{v}$ den Geschwindigkeitsvektor, die übrigen Größen skalare Materialkonstanten, eventuell auch universelle Konstanten.

Die Energiegleichung hat die allgemeine Form:

$$\frac{\delta E}{\delta t}+\mathrm{div}\,\mathfrak{f}=0.$$

* G. Jaumann, l. c. S. 178.

Darin bedeutet E die Energie pro Volumeneinheit, ihr von der Gravitation herrührender Anteil ist

$$E_{gr} = \varrho(\alpha\chi + \alpha'\chi').$$

Der Energiefluß der Gravitation hat den Betrag

$$\mathfrak{f}_{gr} = -(n\nabla\chi + n'\nabla\chi').$$

Für den stationären Zustand und unter Absehen von mechanischen Energieflüssen setzt sich also ein nach dem Innern des Planeten gerichteter Gravitationsenergiefluß in Wärmeenergie $\int_v (k - k')\varrho\, dv$ um, welche dem nach außen gerichteten (negativer Temperaturgradient) stationären Wärmestrom des Planeten äquivalent ist. In dieser Weise erklären sich die beobachteten Wärmeströme von Sonne und Erde vom Standpunkte der Jaumannschen Theorie. Doch muß mit Rücksicht auf die tatsächlichen Verhältnisse betont werden, daß für die Oberflächentemperatur der Planeten (zumindest der inneren) nicht dieser Wärmestrom, sondern die auf dem Planeten umgesetzte Energie der Sonnenstrahlung maßgebend ist, da diese den Wärmestrom weit überwiegt.

Fig. 1.

Soweit man andererseits im Äther (den Jaumann als ein Gas äußerst geringer Dichte ansieht und ihm eine spontane Abkühlung und eine abstoßende Gravitationswirkung zuschreibt) einen stationären Zustand voraussetzen darf, muß die an jeder Stelle vom Äther absorbierte Strahlungsenergie der Weltkörper einen „nach außen" gerichteten Gravitationsenergiefluß bewirken, der also zu den Weltkörpern zurückfließt. Um für den Äther im Falle stationären Gleichgewichts die Energieumsetzungen zu charakterisieren, denken wir uns zwei Kugelschalen mit den Radien r_1 und r_2 im Außenraum eines vom Äther umschlossenen Massenkomplexes (konzentrisch um den Schwerpunkt gelegt, siehe Fig. 1). Es muß dann gelten:

$$\int_{O_1} dv_1 \cdot \left[(n\nabla\chi + n'\nabla\chi') - \frac{c_0}{8\pi}(\mathfrak{e} \times \mathfrak{m})\right]$$
$$+ \int_{O_2} dv_2 \cdot \left[-(n\nabla\chi + n'\nabla\chi') + \frac{c_0}{8\pi}(\mathfrak{e} \times \mathfrak{m})\right] = 0.$$

Als den inneren Grund der Notwendigkeit einer Verallgemeinerung seiner Gravitationstheorie hat Jaumann denselben bezeichnet, den Seeliger* gegenüber dem Newtonschen Gravitationsgesetz geltend

* H. Seeliger, Astron. Nachr. **137**, 129, 1895.

gemacht hat. Entscheidet man sich dafür, daß die Gesamtmasse des Weltraums unendlich groß ist, so könnte die Beschleunigung, welche ein Massenpunkt von sämtlichen ihn umgebenden Weltkörpern erfährt, unendlich groß werden. Diese Beschleunigung berechnet sich in Polarkoordinaten r, γ, φ

$$\mathfrak{g} = C_0 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} d\gamma \sin\gamma P^1_{(\cos\gamma)} \int_R^{R=\infty} \varrho\, dr\,^*.$$

Nun muß allerdings betont werden, daß die Jaumannsche Theorie ihrer Konzeption nach von vornherein obiger Hypothese über die Massenverteilung im Weltall widerstreitet. Denn die Erzielung der energetischen Stabilität des Sonnensystems mittels der Strahlungsabsorption im Äther setzt ja voraus, daß die Massen des Sonnensystems noch von einer so weit reichenden Ätherschicht umgeben sind, daß die Strahlung innerhalb dieser Ätherkugel vollständig absorbiert wird (siehe Fig. 1). Da für die Bestimmung des Potentials im Außenraum die Massen im Zentrum vereinigt gedacht werden können, so bestimmt sich, wenn M bzw. M_0 und C bzw. C_0 die Gesamtmassen und Gravitationskonstanten der Weltkörper bzw. des Weltäthers sind, der feldfreie Zustand an der Grenze des Sonnensystems gemäß $0 = \frac{CM}{R_0^2} + \frac{C_0 M_0}{R_0^2}$ und daraus $C_0 M_0 = -CM$. Hält man an der Universalität der Gravitationskonstanten auch für den Äther fest und setzt demgemäß $C_0 = -C$, so wird $M_0 = M$, d. h. die Gesamtmasse des Äthers wäre ebenso groß wie die Gesamtmasse der Weltkörper.

Fig. 2.

Soll der in einer Entfernung R_0 erreichte feldfreie Zustand nun tatsächlich eine „Grenze des Sonnensystems" darstellen, so muß er sich auch über die Distanz R_0 weiter hinaus erstrecken (siehe Fig. 2). Da dort bei Vorhandensein von Äther das Gravitationsfeld des Äthers überwiegen würde, müßte der (in diesem Außenraum der Kugel mit dem Radius R_0 befindliche) Äther infolge der abstoßenden Wirkungen in den Raum hinaus zerstreut werden. Die Einführung des positiven Gravitationspotentials gibt also erst die Möglichkeit, von einer energetischen Geschlossenheit des Sonnensystems sprechen zu können.

Daß mit der für den Weltäther angenommenen spontanen Abkühlung desselben die Geltung des Entropieprinzips in ihm aufgehoben wird, daß

* H. Seeliger, l. c. S. 131.

energetische Stabilität des Sonnensystems den Durchbruch der universellen Geltung des Entropieprinzips bedingt, hat erstmalig E. Lohr hervorgehoben*.

Nach diesen allgemeinen prinzipiellen Betrachtungen wenden wir uns den mathematischen Beziehungen des Gleichungssystems zu. Die Vorzeichen der Konstanten und deren Größenverhältnisse sind durch die Schreibweise der Gleichungen und mit Bezug auf die Erfahrung folgendermaßen festgelegt: Für positive k, n bzw. k', n' ist das Gravitationspotential χ negativ, χ' positiv, daher für den Planeten radial nach außen gerechnet $\nabla\chi$ positiv, $\nabla\chi'$ negativ. Nachdem die (negative) Beschleunigung $g = -\nabla\beta\chi$ beträgt, ist β positiv. Soll ein Anwachsen des Energieflusses $\int_0 do\,.\,n\,\nabla\chi$ selbst wieder einen Ausgleich herbeiführen durch die entsprechende Energieänderung $\int_v dv\,\varrho\,\alpha\frac{d\chi}{dt}$, muß α positiv sein**. Die analoge Überlegung für die zweite Gravitationsgleichung ergibt auch α', β' als positiv. Die Größenverhältnisse bestimmen sich nach folgenden Kriterien:

Die spontane Wärmeproduktion

$$\int_v dv\,k\varrho = -\int_0 do\,.\,\mathfrak{f} = -\int_0 do\,.\,(-n\nabla\chi - n'\nabla\chi')$$

bei allen Weltkörpern, welche sich im stationären Zustand befinden, ergibt die allgemeine Bedingung

$$n|\nabla\chi| - n'|\nabla\chi'| > 0. \tag{a}$$

Die nach innen gerichtete (negative) Gravitationsbeschleunigung ergibt (unter Voraussetzung eines ortsunabhängigen Mittelwertes von β bzw. β' für das Innere des Planeten) die Bedingung

$$\beta|\nabla\chi| - \beta'|\nabla\chi'| > 0. \tag{b}$$

Aus (a) und (b) folgt

$$\frac{\beta}{n} \gtrless \frac{\beta'}{n'}. \tag{c}$$

Die Gravitationsenergie ist nach der einfachen Theorie $E_{gr} = -\varrho\alpha|\chi| + \text{const}$ pro Volumeneinheit. Es ergibt sich hier, sofern dieser Betrag positiv sein soll, das merkwürdige Resultat, daß diese Energie gerade im

---

* E. Lohr, Entropieprinzip und geschlossenes Gleichungssystem, Wiener Denkschr. 93, 419, 1916. Siehe auch E. Lohr, l. c. S. 39.

** Es ist dies ein Analogon zur Wärmegleichung (III), wo dieselbe Überlegung einen stets positiven Wert der spezifischen Wärmekapazität α'' fordert.

schwachen Felde am größten sein sollte. Nach der erweiterten Theorie hingegen ergibt sich die Bedingung

$$-\alpha|\chi| + \alpha'|\chi'| > 0. \tag{d}$$

Soll die Energie nach außen zu abnehmen, also $\nabla E_{gr} < 0$ sein, so erhält man, falls man diese Abnahme nicht auf die Dichteänderung im Äther zurückführen will, was allzu hypothetisch wäre, die Relation

$$\alpha|\nabla\chi| - \alpha'|\nabla\chi'| < 0. \tag{e}$$

Aus (a) und (e) folgt

$$\frac{\alpha}{n} < \frac{\alpha'}{n'}. \tag{f}$$

Der Einfachheit der Schreibweise wegen werde ich im folgenden nach Möglichkeit mit dem einfachen Gleichungssystem rechnen, was bezüglich der Größenordnung der Konstantenkomplexe keinen Unterschied macht, solange die zu subtrahierenden Glieder nicht sehr nahe aneinanderrücken. In diesem Falle sowie zur Feststellung der Vorzeichen wird dann auf das erweiterte Gleichungssystem zurückgegriffen.

Einen zuverlässigen Ausgangspunkt bietet die Gravitationskonstante. Sie hat nach Jaumann den Wert

$$\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\beta k}{n} - \frac{\beta' k'}{n'}\right) = 6{,}68 \cdot 10^{-8}\,\mathrm{cm^3\,sec^{-2}\,g^{-1}}. \tag{1}$$

Aus dem ungefähr abschätzbaren Wärmestrom der Erde berechnet man

$$k - k' \doteq 10^{-8}\,\mathrm{cm^2\,sec^{-3}}. \tag{2}$$

Einen weiteren Anhaltspunkt ergibt die Überlegung, daß die durch das (aus der zweiten Annäherung der anomalen Divergenzen des Gravitationsfeldes folgende) nicht-Newtonsche Potential χ_2 bestimmte zusätzliche Beschleunigung $\mathfrak{g} = -\nabla\beta\chi_2$ des Planeten viel kleiner sein muß als seine Newtonsche Beschleunigung $\mathfrak{g}_0 = -\nabla\beta\chi_0$. Für eine mittlere Planetenentfernung von der Sonne ist $\mathfrak{g}_0 \doteq 1\,\mathrm{cm\,sec^{-2}}$ und man findet danach durch den Vergleich mit einem entsprechenden Gliede von $\nabla\beta\chi_2$* eine obere Grenze für den Komplex

$$\left|\frac{\alpha}{n}\,\frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'}{n'}\,\frac{\beta' k'}{n'}\right| \ll 10^{-21}. \tag{3}$$

Um die Größenordnung des entsprechenden Komplexes für $\frac{\beta}{n}$ zu erhalten, muß man eine Voraussetzung über das Größenverhältnis der

* Siehe Jaumann, l. c. S. 112, 118.

$\left(\text{mit } \frac{\alpha}{n} \text{ und } \frac{\beta}{n} \text{ behafteten}\right)$ Glieder von χ_3 machen. Nimmt man versuchsweise gleiche Größenordnung dieser Glieder an, so erhält man

$$\left|\frac{\alpha}{n}\frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'}{n'}\frac{\beta' k'}{n'}\right| : \left|\frac{\beta}{n}\frac{\beta' k'}{n'} - \frac{\beta'}{n'}\frac{\beta' k'}{n'}\right| \doteq 10^9, \tag{4}$$

welche Relation mit den späteren Ergebnissen (siehe S. 572) im Einklang steht. Dann wird

$$\left|\frac{\beta}{n}\frac{\beta k}{n} - \frac{\beta'}{n'}\frac{\beta' k'}{n'}\right| \leqslant 10^{-30}. \tag{5}$$

Da alle in Betracht kommenden Konstantenkomplexe in dieser Weise zusammengesetzt sind, schreibe ich sie im folgenden in einfacher symbolischer Form:

$$\left\{\frac{\alpha}{n}\right\} = \frac{\alpha}{n}\frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'}{n'}\frac{\beta' k'}{n'}, \quad \left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\} = \frac{\alpha^2}{n^2}\frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'^2}{n'^2}\frac{\beta' k'}{n'} \quad \text{usw.}$$

Durch die Gleichungen (f) und (1) sind die Vorzeichen dieser Komplexe in gewissem Sinne festgelegt: Wenn $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ positiv ist, muß $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ ebenfalls positiv sein; wenn $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ positiv ist, kann $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ positiv oder negativ sein. Daß die letztere Möglichkeit offen bleibt, beseitigt eine sonst auftretende Schwierigkeit bei Berechnung der Periheldrehungen (siehe S. 573), welche die einfache Theorie nicht zu bewältigen vermag, da nach ihr der entsprechende Komplex $\frac{\alpha^2}{n^2}\frac{\beta k}{n}$ stets positiv ist.

Um die Vereinbarkeit dieser Beziehungen festzustellen, schreiben wir die Gleichungen in folgender Form:

$$xy - x'y' = \dot{u}_1, \tag{1'}$$

$$y - y' = \dot{u}_2, \tag{2'}$$

$$x^2 y - x'^2 y' = \dot{u}_3. \tag{5'}$$

Dabei ist den geschätzten Zahlenwerten entsprechend: $\dot{u}_1 \doteq \dot{u}_2$, $\dot{u}_3 \leqslant \dot{u}_2$. Es folgen als Bedingungen: $(x + x') \leqslant (1 + xx')$, $x = 1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{u_3}{u_2} + \frac{u_2}{y}\right)}$, $x' = 1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{u_3}{u_2} - \frac{u_2}{y'}\right)}$, und daraus

$$x = \frac{\beta}{n} \leqslant 1, \quad x' = \frac{\beta'}{n'} \leqslant 1, \tag{6}$$

$$\frac{u_2}{y} = \frac{k - k'}{k} \leqslant 1, \quad \frac{u_2}{y'} < \frac{u_3}{u_2} \leqslant 1. \tag{7}$$

Mit dem aus den Anomalien der Planetenbahnen folgenden Größenwert von $\left\{\frac{\beta}{n}\right\}$ (siehe S. 572) bestimmt sich $u_3 \doteq 10^{-36}$, was der Bedingung $\mathfrak{g} \ll \mathfrak{g}_0$ tatsächlich entspricht. Ferner erkennt man aus (7), daß die Differenz $(k - k')$ von weitaus kleinerer Größenordnung ist als die Größen k bzw. k' selbst. Das bedeutet aber, daß die beiden entgegengesetzten Wärmeströme (der spontanen Wärmeproduktion bzw. Wärmekonsumtion) nahezu gleich groß sind. Hier ist also die einfache Theorie mit der Erfahrung unvereinbar.

In anschaulicher Weise läßt sich aber die Bedeutung der zweiten Gravitationsgleichung aus der Wirkungsweise der zur Stabilisierung der Planetenbahnen beitragenden zusätzlichen Beschleunigungen dartun. Diese bestimmen sich aus den anomalen Divergenzen des Gravitationsfeldes, welche in zweiter Annäherung betragen:

$$\operatorname{div} \nabla \chi = \frac{\alpha \varrho}{n}\left(\frac{d \chi_2}{dt} + (\mathfrak{v} + \mathfrak{w} \times \mathfrak{r}) \cdot \nabla \chi_0\right) + \frac{\beta}{n}(\chi_0 + \chi_1 + \chi_2)\frac{1}{s}\frac{d\varrho}{ds}\mathfrak{v} \cdot \mathfrak{r}. \quad (8)$$

Darin sind χ_0 und χ_1 die Newtonschen Potentiale (der Sonne bzw. des Planeten), χ_2 das nicht-Newtonsche Potential. Für die aus den anomalen Divergenzen folgende zusätzliche Beschleunigung erhält man den Ausdruck

$$\mathfrak{g} = A\mathfrak{r} + B\mathfrak{v} + C_1 \mathfrak{w} \times \mathfrak{r} + C_2 \mathfrak{w} \times \mathfrak{v}^*. \quad (9)$$

A, B, C_1, C_2 sind Konstantenkomplexe, die sich aus einer Anzahl von Summanden zusammensetzen. Jaumann schließt aus der Tatsache, daß sich der Zähigkeitsmodul von Wasserstoff mit der Verdünnung und Temperaturerniedrigung bis zu den äußersten Grenzen der Größenordnung nach nicht ändert, auf einen Zähigkeitsmodul des Weltäthers von der gleichen Größenordnung (siehe auch S. 572, Anm. *). Da daraus ein den Planeten bremsender Reibungswiderstand resultiert, ist in den Konstantenkomplex B ein Summand $(-R)$ aufgenommen, der die Abnahme der Bahngeschwindigkeit $\mathfrak{v}$ zum Ausdruck bringen soll.

Damit nun die zusätzlichen Beschleunigungskomponenten zu jeder möglichen Stabilisierung hinreichen, müssen die die Variation der Bahnelemente bestimmenden resultierenden Komponenten in ihrer Richtung umkehrbar sein. Da eine Umkehrung des Rotationssinnes des Planeten für die Änderung der Vorzeichen der Komponenten nicht in Betracht kommt (für eine rückläufige Rotation wären überdies, wie später gezeigt wird, die Stabilitätsbedingungen nicht zu erfüllen), muß diese Änderung durch abwechselndes Überwiegen positiver und negativer Glieder erreicht

* Jaumann, l. c. S. 123, Gleichungen 23 bis 33.

werden können. Die Orientierung darüber wird dadurch erleichtert, daß für die quantitative Auswertung der Variationsgleichungen nur wenige Glieder der Gleichung (9) praktisch in Betracht kommen (siehe die Ausführungen S. 571). Aus dieser quantitativen Abschätzung (mit Benutzung der die Planeten und ihre Bewegung charakterisierenden Zahlenwerte) ergibt sich, daß für die anomale Periheldrehung die Komponente $C_2 \mathfrak{w} \times \mathfrak{v}$ und ein Glied aus $A\mathfrak{r}$ maßgebend ist, für die Variation der Flächengeschwindigkeit bzw. der Exzentrizität zwei Glieder aus $B\mathfrak{v}$ und ein Glied aus $C_1 \mathfrak{w} \times \mathfrak{r}$. Diese bloß der Größenordnung nach durchgeführte Abschätzung führt demnach zu folgendem Ergebnis, welches das Zusammenwirken der Beschleunigungskomponenten bei der Variation der Bahnelemente zu übersehen gestattet.

$$A\mathfrak{r} \doteq + c_1 \left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\} \frac{1}{r^5} \mathfrak{r}, \tag{10}$$

$$C_2 \mathfrak{w} \times \mathfrak{v} = + c_2 \left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\} \frac{1}{r^3} \mathfrak{w} \times \mathfrak{v}, \tag{11}$$

$$B\mathfrak{v} \doteq \left[c_3 \left\{\frac{\alpha}{n}\right\} \frac{1}{r^3} + c_4 \left\{\frac{\beta}{n}\right\} \frac{1}{r}\right] \mathfrak{v}, \tag{12}$$

$$C_1 \mathfrak{w} \times \mathfrak{r} \doteq - c_3 \left\{\frac{\alpha}{n}\right\} \frac{1}{r^3} \mathfrak{w} \times \mathfrak{r}. \tag{13}$$

c_1, c_2, c_3 sind Konstanten. Den Zusammenhang zwischen Richtungssinn einer Beschleunigungskomponente und der dadurch bewirkten säkularen Variation läßt folgende Überlegung erkennen. Die Variationen der Bahnelemente beziehen sich auf die Flächengeschwindigkeit, die Exzentrizität, Drehung des Perihels, Drehung um die kleine bzw. große Bahnachse; das sind fünf Gleichungen, wovon die ersteren zwei skalar, die übrigen vektorisch sind. Diese Gleichungen leitet Jaumann in anschaulicher Weise aus der Variation zweier Bahnelemente ab: des Flächenvektors $\mathfrak{c} = \mathfrak{v} \times \mathfrak{r}$ und des Perihelvektors $\mathfrak{f} = \mathfrak{c} \times \mathfrak{v} - \frac{k}{r} \mathfrak{r}$*. Die Variation der Geschwindigkeit $\mathfrak{v}$ wird bewirkt durch die zusätzliche Beschleunigung $\mathfrak{g}$. Man erhält**

$$\frac{\delta \mathfrak{c}}{\delta t} = \mathfrak{g} \times \mathfrak{r}, \tag{14}$$

$$\frac{\delta \mathfrak{f}}{\delta t} = (\mathfrak{g} \times \mathfrak{r}) \times \mathfrak{v} + \mathfrak{c} \times \mathfrak{g}. \tag{15}$$

* Siehe Jaumann, l. c. S. 131, Gleichungen 43a, b.

** Ebenda, Gleichungen 44, 45.

Da sich der skalare Wert des Perihelvektors zu $f = ke$ (e = numerische Exzentrizität) bestimmt, so erhält man sofort die beiden skalaren Gleichungen

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{1}{c}\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{1}{c}\cdot \mathfrak{g}\times\mathfrak{r}, \tag{16}$$

$$\frac{1}{f}\cdot\frac{\delta f}{\delta t} = \frac{1}{e}\frac{\delta e}{\delta t} = \frac{1}{f}\cdot((\mathfrak{g}\times\mathfrak{r})\times\mathfrak{v} + \mathfrak{c}\times\mathfrak{g})\cdot \tag{17}$$

Legt man das Koordinatensystem durch die Vektoren $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{F}.\mathfrak{c}$ fest, so ergibt die vektorische Multiplikation

$$\frac{1}{c}\times\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{1}{c}\times(\mathfrak{g}\times\mathfrak{r}) \tag{18}$$

bzw.

$$\frac{1}{f}\cdot\frac{\delta f}{\delta t} = \frac{1}{f}\cdot((\mathfrak{g}\times\mathfrak{r})\times\mathfrak{v} + \mathfrak{c}\times\mathfrak{g}) \tag{19}$$

vier Komponenten, wovon sich zwei als identisch erweisen, so daß drei Komponenten nach den Richtungen $\mathfrak{c}$, $\mathfrak{f}$ und $\mathfrak{f}\times\mathfrak{c}$ resultieren; die erste Komponente bedeutet eine Rotation in der Bahnebene, also die Perihel-drehung, die zweite eine Rotation um die große Achse, die dritte eine Rotation um die kleine Achse. Damit sind die verlangten fünf Variations-gleichungen gewonnen. Zum Rotationsvektor $\frac{1}{c}\times\frac{\delta c}{\delta t}$ liefern gemäß Gleichung (18) nur jene Komponenten von $\mathfrak{g}$ einen Beitrag, welche **senkrecht** zur Bahnebene liegen; für Planeten, deren Rotationsachse in der Bahnebene liegen würde, wäre daher keine Variation der Neigung der Bahnebene zu erwarten. Die Variation der Flächengeschwindigkeit hängt nach Gleichung (19) bloß von den $\mathfrak{v}$-Komponenten von $\mathfrak{g}$ ab. Für Erde und Mars ist $C_1\mathfrak{w}\times\mathfrak{r}$ überwiegend gegenüber $B\mathfrak{v}$, es resultiert also eine rücktreibende Komponente, was einer negativen Anomalie der Flächengeschwindigkeit und daher* einer positiven Anomalie der Exzentrizität entspricht, was auch tatsächlich zutrifft. Die Periheldrehung $\left(\text{die } \mathfrak{c}\text{-Komponente des Vektors } \frac{1}{f}\cdot\frac{\delta f}{\delta t}\right)$ ist dann rechtläufig, wenn gemäß Gleichung (19) die in der Bahnebene liegenden Komponenten von $\mathfrak{g}$ im Zeitmittel eine mit der Geschwindigkeit im Perihel gleichgerichtete Resultierende ergeben. Wie man leicht überlegt, geben die $\mathfrak{v}$-Komponenten von $\mathfrak{g}$ radial nach außen gerichtete Beiträge, welche nahezu mit $1/r$ pro-

* Nach der Beziehung $\frac{1}{a}\frac{\delta a}{\delta t} = 0 = \frac{2}{c}\frac{\delta c}{\delta t} + \frac{2e}{1-e^2}\frac{\delta e}{\delta t}$.

portional sind und wegen der Symmetrie der Bahnform eine zur großen Achse parallele Resultierende ergeben, also für die Periheldrehung nicht in Betracht kommen. Dagegen liefern die $\mathfrak{r}$-Komponenten von $\mathfrak{g}$ mit r proportionale Beiträge in der Richtung $(-\mathfrak{v})$, deren Resultierende die Richtung $(+\mathfrak{v})$ hat. Da nun für rasch rotierende Planeten (Erde und Mars, wahrscheinlich aber auch Merkur und Venus) die Komponente $C_2\,\mathfrak{w}.\mathfrak{v}$ gegenüber $A\,\mathfrak{r}$ überwiegend ist, muß der Komplex $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ **negatives** Vorzeichen haben, damit dieser Vektor die Richtung $(+\mathfrak{r})$ habe. Damit ist ein zweiter Punkt festgestellt, wo die einfache Theorie versagt*. Nur bei rückläufiger Periheldrehung (Venus?) ist $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ positiv. Bezüglich der säkularen Variationen kommt also der Unterschied der erweiterten gegen die einfache Theorie erst in den Effekten **zweiter** Ordnung zum Ausdruck.

Weitere zuverlässige Anhaltspunkte über die Konstantenkomplexe liefern die **Stabilitätsbedingungen****. Die bei der Jaumannschen Umformung der Variationsgleichungen (C) und (D) (mit Einführung der Variablen $x = \sqrt{1-e^2}$, $y = \frac{c_0}{c}$) auftretenden Faktoren r, q, p, p', $\mathring{u}$ lauten folgendermaßen:

$$r = \beta\,(R - Q_3),$$

$$q = \frac{\beta k}{c_0^3}\,Q_1,$$

$$p = -\frac{\beta k^3}{2\,c_0^6}\,(P_1 + 4\,Q_4\,m),$$

$$p' = -\frac{\beta k^3}{3\,c_0^6}\,(P_1 + \tfrac{3}{2}\,Q_4\,m),$$

$$\mathring{u} = -\frac{\beta k}{3\,c_0^5}\,P_1\,w_3.$$

---

* Aus diesem Grunde würde die einfache Theorie auch imaginäre Werte für α/n ergeben, wie dies bei **Schenner** (a. a. O.) zum Ausdruck kommt. **Schenner** hat außerdem übersehen, daß **Jaumann** den Flächenvektor gemäß der Definition $\mathfrak{c} = \mathfrak{v} \times \mathfrak{r}$ der rechtläufigen Bewegung in der Bahnebene im verkehrten Sinne zuordnet, wie die Vektoren der Rotation der Planeten bzw. der Periheldrehung zu den entsprechenden Bewegungen, welche ebenfalls im rechtläufigen Drehungssinn erfolgen. Die inneren Produkte dieser Vektoren nehmen daher negatives Vorzeichen an, und es sind (da der Flächenvektor $\mathfrak{c}$ bei **Jaumann** eine positive Koordinatenrichtung angibt) die (rechtläufigen) Periheldrehungen mit **negativem** Betrage in Rechnung zu stellen.

** Deren Entwicklung siehe **Jaumann**, l. c. S. 146 f.

Jaumann erhält folgende Bedingungen für die einzelnen Glieder:

$$\frac{\partial}{\partial x}\frac{\partial x}{\partial t} = p\,y^6\,(x^2 - x^3), \tag{20}$$

$$\dot{u} < \frac{2}{3}\frac{q}{y} - 2\,p'\,x\,y^3, \tag{21}$$

$$\dot{u}\,y = -\,p\,y^4\,(1+x) + 2\,q, \tag{22}$$

$$x^2\,y^2\,(q - p'\,x\,y^4 - \dot{u}\,y) = r. \tag{23}$$

Aus (20) folgt für alle Planeten $p < 0$, also ein positiver Komplex $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$. Zur Prüfung der Bedingung (21) muß das Verhältnis $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\} : \left\{\frac{\beta}{n}\right\}$ der Größe und dem Vorzeichen nach bekannt sein. Unter Vorwegnahme der Ergebnisse gemäß Gleichung (27) ist die Bedingung (21) erfüllbar, wobei man annehmen muß, daß die Differenz $\left(\dot{u} - \frac{q}{y}\right)$ für Erde und Mars relativ klein ist. Aus (20) und (22) folgt $\dot{u} > 0$, d. h. rechtläufige Rotation der Planeten.

II. Bestimmung der Konstanten aus den säkularen Variationen der Bahnelemente der inneren Planeten.

Die Formeln für die säkularen Variationen der Bahnelemente lauten (nach der einfachen Theorie):

$$\frac{\delta\,\tilde{\omega}_2}{\delta t} = \frac{\beta\,P_1\,w_1}{3\sqrt{k\,a^3}}\,\frac{1-\sqrt{1-e^2}}{e^2} + \frac{\beta\,P_1\,P_2\,w_2}{9\,a^3}\,\frac{1}{(1-e^2)^{3/2}}, \tag{A}$$

$$\frac{\delta\,\tilde{\omega}_1}{\delta t} = \frac{\beta\,P_1\,w_2}{3\sqrt{k\,a^3}}\,\frac{1-\sqrt{1-e^2}}{e^2\sqrt{1-e^2}} + \frac{\beta\,P_1\,P_2\,w_1}{9\,a^3}\,\frac{1}{(1-e^2)^{3/2}}, \tag{B}$$

$$\frac{1}{\beta c}\frac{\delta c}{\delta t} = \frac{Q_1}{a} + Q_2 - R + \frac{1}{3}\left(P_1 + \frac{3}{2}Q_4\,m\right)\frac{1}{a^3\,(1-e^2)^{3/2}} + \frac{1}{3}P_1\frac{w_3}{c\,a}, \tag{C}$$

$$\frac{1}{\beta e}\frac{\delta e}{\delta t} = (P_1 + 4\,Q_4\,m)\,\frac{1}{2\,a^3\,(1-e^2)^{3/2}} + \left(\frac{2\,Q_1}{a} + \frac{1}{3}\,\frac{P_1\,w_3}{a\,c}\right)\frac{\sqrt{1-e^2}-(1-e^2)}{e^2}, \tag{D}$$

$$\frac{\delta\,\tilde{\omega}^3}{\delta t} = -\,\beta\,P_1\,P_2\sqrt{\frac{k}{a^9}}\,\frac{2}{3}\,\frac{1+\frac{3}{4}e^2}{(1-e^2)^3} - \frac{2\,\beta}{9}\,\frac{P_1\,P_2\,w_3}{a^3\,(1-e^2)^{3/2}} - \frac{\beta}{\sqrt{k\,a^5}}\left(k\left(\frac{5}{6}\,P_1\,Q_3 + \frac{2}{15}\,Q_1\,Q_4\right) - \frac{\beta}{6}\,P_1\,Q_1\right)\frac{1}{1-e^2}. \tag{E}$$

Diese Gleichungen behalten in der erweiterten Theorie dieselbe Gestalt, man braucht nur an Stelle der Konstanten βP_1, βQ_1 usw. die weiter unten angeführten entsprechenden Komplexe zu setzen.

Die gemessenen säkularen Variationen sind (im CGS-System)*:

Planet	$\frac{\delta \tilde{\omega}_3}{\delta t}$	$\frac{\delta e}{\delta t}$	$\frac{\delta a}{\delta t}$	$\frac{\delta i}{\delta t}$	$\frac{\delta \Omega}{\delta t}$
Merkur .	$-63{,}5 \cdot 10^{-15}$	$-1.35 \cdot 10^{-15}$	0,00	$+0{,}584 \cdot 10^{-14}$	$+7{,}69 \cdot 10^{-14}$
Venus .	+ 11,24	+ 0,44	0,00	+ 0,584	+ 15,6
Erde . .	— 9,24	+ 0,32	0,00	—	—
Mars . .	— 12,31	+ 0,031	0,00	— 0,0154	+ 1,43

Es bedeuten: $\frac{\delta \tilde{\omega}_3}{\delta t}$ Drehung des Perihelvektors, e Exzentrizität, a halbe große Achse, i Neigung der Bahn gegen die Ekliptik, Ω Knotenlänge, $\frac{\delta \tilde{\omega}_1}{\delta t}$, $\frac{\delta \tilde{\omega}_2}{\delta t}$ Drehungen der Bahnebene um die große bzw. kleine Achse, c Größe des Flächenvektors, w_1, w_2, w_3 Komponenten der Rotationsgeschwindigkeit (nach den Hauptrichtungen der Bahn), $k = \beta m(1+\mu) = \frac{1}{4\pi}\frac{\beta k}{n}(M_S + M_{Pl})$**.

Der Zusammenhang der Variationen ist durch folgende Gleichungen gegeben***:

$$\frac{\delta \Omega}{\delta t} = \frac{\delta \tilde{\omega}_3}{\delta t} + \operatorname{ctg} i \cdot \left[\cos(\pi - \Omega) \cdot \frac{\delta \tilde{\omega}_2}{\delta t} - \sin(\pi - \Omega) \cdot \frac{\delta \tilde{\omega}_1}{\delta t}\right] \quad (24)$$

$$\frac{\delta i}{\delta t} = \sin(\pi - \Omega) \cdot \frac{\delta \tilde{\omega}_2}{\delta t} + \cos(\pi - \Omega) \frac{\delta \tilde{\omega}_1}{\delta t} \quad (25)$$

$$\frac{\delta a}{\delta t} = \frac{2a}{c}\frac{\delta c}{\delta t} + \frac{2ae}{1-e^2}\frac{\delta e}{\delta t}, \qquad (\pi = \tilde{\omega}_3 - \Omega). \quad (26)$$

---

* Die Zahlenwerte sind der zitierten Abhandlung von Schenner entnommen.

** Die Werte P_i, Q_i siehe Jaumann, l. c. S. 123.

*** Siehe Fr. Schenner, l. c. S. 309.

In der erweiterten Theorie treten an Stelle der Werte βP_1, $\beta P_1 P_2$, $\beta Q_4 m$, βQ_1, $\beta P_1 Q_2$, $\beta^2 P_1 Q_1$, $\beta Q_1 Q_4$ die folgenden:

$$\beta P_1 + \beta' P_1' = \frac{1}{5} \varrho s^2 \left(\frac{\alpha}{n} \frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'}{n'} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M,$$

$$\beta P_1 P_2 + \beta' P_1' P_2' = \frac{1}{35} \varrho^2 s^4 \left(\frac{\alpha^2}{n^2} \frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'^2}{n'^2} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M,$$

$$\beta Q_4 m - \beta' Q_4' m' = \frac{1}{5} \varrho s^2 \left(\frac{\beta}{n} \frac{\beta k}{n} - \frac{\beta'}{n'} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M,$$

$$\beta Q_1 + \beta' Q_1' = \frac{1}{3} \varrho \left(\frac{\beta}{n} \frac{\beta k}{n} - \frac{\beta'}{n'} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M,$$

$$\beta P_1 Q_2 + \beta' P_1' Q_2' = \frac{2}{15} \varrho s^2 \left(\frac{\alpha}{n} \frac{\beta}{n} \frac{\beta k}{n} - \frac{\alpha'}{n'} \frac{\beta'}{n'} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M,$$

$$\beta^2 P_1 Q_1 + \beta'^2 P_1' Q_1' = \frac{1}{15} \varrho^2 s^2 \left(\frac{\alpha}{n} \frac{\beta}{n} \left(\frac{\beta k}{n} \right)^2 + \frac{\alpha'}{n'} \frac{\beta'}{n'} \left(\frac{\beta' k'}{n'} \right)^2 \right) \left(\frac{1}{4\pi} M \right)^2,$$

$$\beta Q_1 Q_4 + \beta' Q_1' Q_4' = \frac{1}{15} \varrho^2 s^2 \left(\frac{\beta^2}{n^2} \frac{\beta k}{n} - \frac{\beta'^2}{n'^2} \frac{\beta' k'}{n'} \right) \frac{1}{4\pi} M.$$

Man erkennt an den Gleichungen (C) und (D), daß die Stabilisierung der Bahnform ein reiner Effekt erster Ordnung (ersten Grades in $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ und $\left\{\frac{\beta}{n}\right\}$), die Periheldrehung ein reiner Effekt zweiter Ordnung ist.

Die Gleichungen (C) und (D) sind durch die Relation (26) verknüpft. Das gibt die Möglichkeit, die Komplexe $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ und $\left\{\frac{\beta}{n}\right\}$ der Größenordnung nach zu bestimmen. Die Gleichungen (C) und (D) schreiben sich (unter Vernachlässigung relativ kleiner Glieder) zweckmäßig folgendermaßen:

$$\dot{u}_1 \doteq \bar{a} \left\{\frac{\beta}{n}\right\} - \bar{R} - \bar{b} \left\{\frac{\alpha}{n}\right\} \tag{C'}$$

$$\dot{u}_2 \doteq \bar{c} \left\{\frac{\beta}{n}\right\} \qquad - \bar{d} \left\{\frac{\alpha}{n}\right\} \tag{D'}$$

Gemäß (26) ist

$$u_1 + u_2 = \frac{1}{2a} \frac{\delta a}{\delta t} = 0 \tag{26'}$$

$\bar{R} = \beta (R - Q_2)$. $\bar{a}$, $\bar{b}$, $\bar{c}$, $\bar{d}$ sind positive Konstantenkomplexe, die in einfachen Verhältnissen stehen:

$$\bar{a} = A \bar{c}, \quad \bar{b} = B \bar{d}, \quad A = \frac{1}{e^2}, \quad B = \frac{2}{e^2} \frac{1 + \dfrac{c}{w_3 a^2}}{1 + \dfrac{3c}{w_3 a^2}}.$$

Für entsprechend große Rotationsgeschwindigkeiten (Erde und Mars) wird $B \doteq \frac{2}{e^2} = 2A$. Es bestimmt sich

$$\left\{\frac{\alpha}{n}\right\} = \frac{(1+A)\mathring{u}_2 - \bar{R}}{\bar{d}(B-A)}, \quad \left\{\frac{\beta}{n}\right\} = \frac{(1+B)\mathring{u}_2 - \bar{R}}{\bar{c}(B-A)}. \tag{27}$$

Nach Gleichung (20) soll $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\} > 0$ sein. Da eine einfache Nachrechnung ergibt, daß der Ausdruck $\bar{d}(B-A)$ für $w_3 < 0$ stets positiv ist, muß dasselbe auch für den Ausdruck $(1+A)\mathring{u}_2 - \bar{R}$ gelten. Dies ist für Venus, Erde und Mars ($\mathring{u}_2 > 0$) der Fall, sofern $(1+A)\mathring{u}_2 > \bar{R}$ ist, was bei positivem $\bar{R}$, das für Erde und Mars zur Erfüllung der Stabilitätsbedingung (21) gefordert wird, dem Reibungswiderstande R zugleich eine obere und untere Grenze vorschreibt*. Ist aber $\mathring{u}_2 < 0$, wie dies die Newtonsche Theorie für Merkur ergibt, so erhält man nach den Gleichungen (27) einen negativen Wert für $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$; das bedeutet hier, daß die Gleichungen (C) und (D) mit demselben positiven Betrag von $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ für Merkur nicht gleichzeitig erfüllbar sind.

Zahlenmäßig berechnen sich für die inneren Planeten ungefähr übereinstimmend

$$\left\{\frac{\alpha}{n}\right\} \doteq 10^{-25}, \quad \left\{\frac{\beta}{n}\right\} \doteq 10^{-34}.$$

---

* Wie schon erwähnt, betrachtet Jaumann den Äther als äußerst verdünntes Gas, so daß es im Rahmen seiner Theorie ganz natürlich ist, von einem Reibungswiderstande der Weltkörper zu sprechen. Bei den anderen physikalischen Theorien, für welche der Weltäther als Materie nicht existiert, wäre für diesen Reibungswiderstand das aus spektroskopischen Beobachtungen erschlossene Vorhandensein einer interstellaren Materie verantwortlich zu machen. Der Reibungswiderstand, welcher aus der so berechneten Dichte dieser interstellaren Materie (siehe O. Struve und Gerasimovic, Astrophys. Journ. **69**, 7) nach dem quadratischen Widerstandsgesetz (das für äußerste Verdünnungen von M. Knudsen, Ann. d. Phys. **46**, 641, 1915, nachgeprüft wurde) folgt, würde, auf die Oberfläche des Planeten bezogen, hinter dem von der Jaumannschen Theorie geforderten Betrag (für Erde und Mars) allerdings in der Größenordnung erheblich zurückbleiben. Jede derartige Schätzung ist aber sehr unsicher, da man berücksichtigen muß, daß infolge der kontinuierlich sich ausbreitenden Atmosphäre des Planeten die für die Reibung in Betracht kommende Fläche unverhältnismäßig größer sein muß als die Oberfläche des Planeten.

Die Gleichung (E) nimmt nach Einführung dieser Zahlenwerte die einfache Gestalt an

$$\frac{\delta \tilde{\omega}_3}{\delta t} \doteq + C \left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\},$$

worin C eine positive Konstante ist. Für die rechtläufigen Perihel-drehungen folgt daraus ein negativer Betrag von $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$, wie dies schon aus der Richtung der zusätzlichen Beschleunigung gefolgert wurde (siehe S. 568), und entsprechend für die rückläufige Periheldrehung der Venus ein positiver Betrag von $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$*. Der Größenordnung nach bestimmt sich

$$\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\} \doteq 10^{-35}.$$

Dieser Komplex erweist sich somit ungefähr 10^9 mal größer, als dem Betrage von $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ entsprechen würde. (Die Bedeutung der Komplexe siehe S. 564). Im Sinne der erweiterten Theorie kann man dies darauf zurückführen, daß der Komplex $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ eine sehr kleine Differenz seiner beiden Glieder darstellt, während nach der einfachen Theorie hier ein Widerspruch bestehen bliebe.

Schließlich bleiben noch die Gleichungen (A) und (B), aus denen die Komplexe $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ und $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ bestimmt werden können, falls die Lage der Rotationsachse des Planeten zu seiner Bahnebene bekannt ist. Dies trifft derzeit nur für Erde und Mars zu, und man kann daher unter Einführung der eben bestimmten Werte jener Komplexe und unter Heranziehung der Gleichungen (24), (25) nachprüfen, ob sich für Mars die richtige Neigung seiner Achse berechnet. Dies ist innerhalb der Größenordnung der Komplexe tatsächlich der Fall [genau genommen müßte $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ etwa 4/3 des

---

* Wenn der allgemeine Schluß gestattet ist, daß einer rechtläufigen Periheldrehung ein negativer Komplex $\{a^2/n^2\}$ entspricht (und umgekehrt), wie dies aus den Betrachtungen S. 568 für die Planeten Erde und Mars mit Sicherheit hervorgeht, muß man annehmen, daß die Rotationsgeschwindigkeiten der Planeten Merkur und Venus etwa 10 mal größer sind als die gegenwärtig (allerdings fast willkürlich) geschätzten. Zwingender noch wird dies durch die Auswertung der Gleichungen (A), (B) (siehe weiter unten) verlangt.

nach Gleichung (27) berechneten Wertes betragen]. Auch hier wird demnach das charakteristische Verhältnis zwischen $\left\{\frac{\alpha}{n}\right\}$ und $\left\{\frac{\alpha^2}{n^2}\right\}$ gefordert. Da die Zurückrechnung der Rotationskomponenten w_1 und w_2 für Merkur und Venus deren Größe mit 1 bis $2 \cdot 10^{-6}$ ergibt, können die Rotationsgeschwindigkeiten dieser Planeten (falls man sich auf dieses theoretische Ergebnis, welches von den einzuführenden Zahlenwerten der Komplexe ziemlich abhängig ist, stützen darf) gar nicht so klein sein, als man gegenwärtig annimmt, sondern mindestens von derselben Größenordnung wie w_1 und w_2, was auch mit der in Fußnote *, S. 573 gezogenen Schlußfolgerung für die Rotationskomponente w_3 zusammentrifft. Kann man somit aus diesem Zahlenmaterial noch keinen sicheren Schluß auf die Neigung der Rotationsachse dieser Planeten ziehen, so ist es doch naheliegend, für Merkur und Venus große Achsenneigungen anzunehmen, da diese Planeten dann keine ständig vereisten Pole hätten, woraus man auf starke Wärmeströmungen in deren Atmosphäre schließen und darauf die Schwierigkeit der Beobachtungen an der Oberfläche dieser Planeten zurückführen könnte.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, wie die Jaumannsche Gravitationstheorie mit der Einführung eines positiven Gravitationspotentials der Forderung einer energetischen Geschlossenheit des Sonnensystems exakt zu genügen vermag. Ferner wird nachgewiesen, daß erst die erweiterte Theorie, in welcher die zweite Gravitationsgleichung (positives Gravitationspotential) auch für die ponderablen Massen Geltung hat, eine der einfachen Theorie anhaftende prinzipielle Schwierigkeit beseitigt, die darin zum Ausdruck kommt, daß die Gravitationsenergie pro Volumeneinheit mit zunehmender Entfernung vom Weltkörper ebenfalls zunehmen sollte. Ferner können die Periheldrehungen mit richtigem Vorzeichen wiedergegeben werden, während den Anomalien der Bahnform auch die einfache Theorie zu genügen vermag. Der Unterschied der erweiterten gegen die einfache Theorie kommt danach erst in den anomalen Effekten zweiter Ordnung zum Ausdruck. Die Effekte erster Ordnung (spontane Wärmeproduktion, Anomalie der Bahnform) erweisen sich als sehr kleine Differenzen der bezüglichen gegensätzlichen Wirkungen der anomalen Gravitationskräfte.

2. Aus den Formeln für die säkularen Variationen der Bahnelemente der Planeten lassen sich die Konstanten der Jaumannschen Gravitationsgleichungen in bestimmten Komplexen bezüglich Vorzeichen und Größen-

verhältnis sowie der Größenordnung nach bestimmen. Da die so gewonnenen Resultate mit den inneren Bedingungen der Theorie (insbesondere den Stabilitätsbedingungen), welche den Konstanten bestimmte Vorzeichen vorschreiben, im Einklang sind, erweist sich die Jaumannsche Gravitationstheorie als mit der Erfahrung verträglich.

Zum Schluß sei mir gestattet, Herrn Prof. Dr. E. Lohr für seine vielfachen Anregungen und Ratschläge meinen aufrichtigen Dank auszusprechen. Auch danke ich Herrn Arthur Erdelyi, der die Freundlichkeit hatte, den numerischen Teil der Arbeit nachzurechnen.

Brünn, Physikalisches Institut der Deutschen Techn. Hochschule.

Über den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz von weichem Eisen und über den Einfluß der Scherung auf die Bestimmung der wahren Remanenz.

Von **O. v. Auwers** in Berlin-Siemensstadt und **G. J. Sizoo** in Eindhoven (Holland).

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. Januar 1930.)

Die abweichenden Ergebnisse zweier früheren Arbeiten der Verfasser in bezug auf den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz werden einer Fehlerbesprechung unterworfen und auf ein durch unvermeidbare Material- und Meßunsicherheiten bedingtes Maß zurückgeführt. Der Einfluß der Korngröße auf die wahren Remanenzen bleibt prozentual stark hinter dem auf die Koerzitivkraft und Hysteresisfläche zurück.

Die Verfasser hatten im Jahre 1928 unabhängig voneinander die Frage des Einflusses der Korngröße auf die magnetischen Eigenschaften an reinem Eisen (0,02 bis 0,024 % C) noch einmal einer experimentellen Prüfung unterzogen und waren dabei im wesentlichen zu übereinstimmenden Resultaten* gekommen. Sie fanden beide, daß mit zunehmender Korngröße der untersuchten Materialien die Koerzitivkraft und die Hystersis abnehmen, die Maximalpermeabilität zunimmt und der spezifische elektrische Widerstand konstant bleibt. Der eine** von uns fand außerdem, daß auch die Sättigung unabhängig von der Kristallgröße zu sein scheint.

Lediglich in Hinblick auf den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz schienen die Ergebnisse auseinanderzugehen, insofern, als Auwers aus seinen Messungen einen Einfluß der Korngröße auf die Remanenz*** ableitete, während Sizoo diesen in Abrede stellte. Außerdem schienen die gemessenen Remanenzen beider Verfasser stark voneinander abzuweichen.

Dies führte zu einem längeren Briefwechsel, aus dem zum besseren Verständnis beider Veröffentlichungen zwei Punkte hervorgehoben seien.

---

* O. v. Auwers, ZS. f. techn. Phys. **9**, 475—478, 1928; Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **7** [2], 197—209, 1929; G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557—564, 1928.

** Auwers (l. c.), in Übereinstimmung mit einem Ergebnis aus dem Jahre 1925, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **4** [2], 266, 1925, und K. Honda und S. Kaya, Sc. Rep. Tohoku Univ. **15**, 721, 1926, und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **44**, 279, 1927.

*** Nach der Auffassung von Auwers (l. c.) wird dieser Einfluß, ebenso wie der Einfluß auf die Wattverluste, im wesentlichen durch das Vorhandensein von Verunreinigungen an den Korngrenzen bedingt. Sizoo vertritt die Ansicht (ZS. f. Phys. **53**, 449, 1929), daß auch bei vollkommen reinem Material ein Einfluß der Korngröße auf die Hysteresisarbeit möglich und zu erwarten ist als Folge der Unregelmäßigkeiten, die an den Korngrenzen in den zwischen den Atomen wirkenden Kräften auftreten können.

Zunächst die Frage nach den Remanenzwerten. Wenn Auwers für weiches Eisen Remanenzen von 2000 bis 3000, Sizoo aber für dasselbe Material etwa 9400 angibt, sind die ersten Werte selbstverständlich ungeschert, die zweiten geschert. Die Auwersschen Werte geschert bewegen sich zwischen 10000 bis 11000, liegen also in Wahrheit vergleichsweise höher statt tiefer. Daß die Angabe ungescherter statt gescherter (wahrer) Remanenzen bei diesen vergleichenden Messungen qualitativ zu derselbeu Schlußfolgerung führt, ist in der fraglichen Veröffentlichung im Gegensatz zu andern* leider nicht hervorgehoben, wird aber aus dem zweiten Punkt für die Auwersschen Messungen noch experimentell belegt.

Die zweite Frage betrifft den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz selbst, oder — was für diese Frage entscheidend ist — den Einfluß der Scherung auf die Bestimmung der wahren Remanenz.

Wie stark die Bestimmung der Remanenz im einzelnen von der stets mit Unsicherheiten behafteten Scherung abhängt, ist bekannt. Die Frage, die hier interessiert, ist die, welche Fehler in die Bestimmung des Verhältnisses der Remanenzen zweier thermisch und chemisch gleicher Materialien, die sich lediglich durch die Korngrößen unterscheiden, durch die Unsicherheiten der Scherungen hineingebracht werden können, in Besonderheit, ob sich etwa die Reihenfolge der Remanenzen bei verschiedenen Korngrößen je nach der als richtig gewählten Scherung umkehren kann. Die Figuren 1 und 2 stellen diese Verhältnisse für verschiedene Messungen der Verfasser graphisch dar.

In diesen Figuren bezieht sich jede Kurve auf zwei chemisch und thermisch gleiche Proben von denselben Formen und Abmessungen, aber von verschiedenen Kristallgrößen und daher auch von verschiedenen Koerzitivkräften. Aus den ungescherten Hysteresiskurven sind die Remanenzen, die sich bei Anwendung von verschiedenen Scherungswinkeln ergeben, graphisch bestimmt**. Das Verhältnis zweier zum gleichen Scherungswinkel gehörigen Remanenzen ist jedesmal in Abhängigkeit vom Scherungswinkel dargestellt. Die von den Beobachtern als richtig angenommenen Scherungswerte sind auf den Kurven durch ○ hervorgehoben. Aus den Figuren folgt, daß die Scherungsunsicherheit von Fall zu Fall, je nach Meßmethode, Probeform und Material, recht verschieden zu beurteilen ist.

---

* O. v. Auwers, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern 8 [1], 236—247, 1929.

** In den Fällen, wo die Scherungslinie nicht als eine gerade Linie angesehen werden darf, würde es nicht erlaubt sein, jedesmal für beide Proben denselben Scherungswinkel anzuwenden. Von dieser Komplikation ist hier aber abgesehen.

In der Fig. 1 (Auwers) beziehen sich die Kurven 1 und 2 auf Messungen an Bündeln von siliziertem Eisen* in der freien Spule, Kurve 3 auf Jochmessungen an reinem Eisen (mit Jochscherung der P. T. R.). Im Falle 1 und angenähert auch im Falle 2 hat selbst eine große Unsicherheit des Scherungswinkels wegen der angenäherten Konstanz von R_1/R_2 in der Nähe der angenommenen Scherung wenig Einfluß auf die Schlußfolgerungen. Auwers** hat vor Jahren an Material, das den Kurven 1 und 2 entsprach, auf das Fehlen eines Einflusses der Korngröße auf die Remanenz bei siliziertem Eisen geschlossen (R_1/R_2 nahe $= 1$).

Im Falle 3 ist der quantitative Einfluß unrichtiger Scherung etwas größer, jedoch bleibt auch bei größerer Unsicherheit der qualitative Schluß

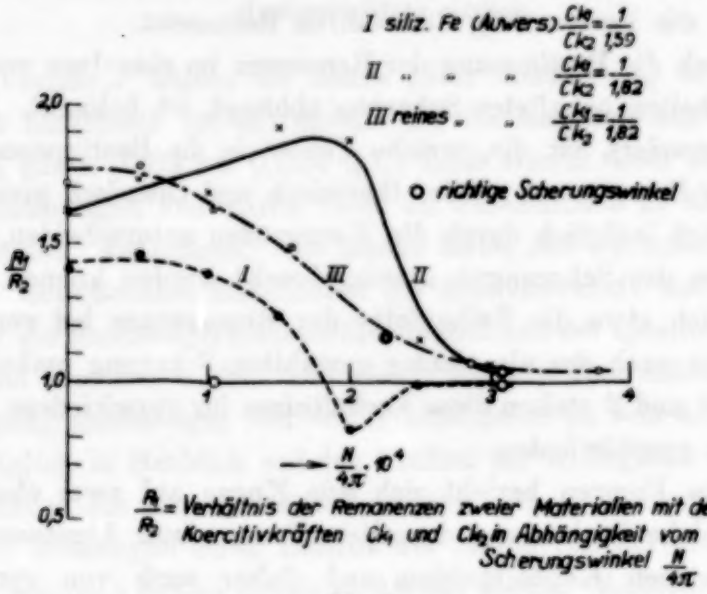


Fig. 1.

($R_1/R_2 > 1$) ungeändert. Der eine von uns (A) sieht also in den Kurven 1 und 2 eine Bestätigung seiner früheren*** Arbeit (l. c. 1925) und in Kurve 3 eine Sicherstellung des Ergebnisses aus dem Jahre 1928 (l. c.).

Andererseits meint der zweite von uns (S) in den Fällen 1 und 2 eine neue Bestätigung seiner Auffassung erblicken zu dürfen, nämlich, daß

---

* Herrn Dr. Masing dankt der eine von uns (A) für Herstellung und Überlassung neuen Materials (1929).

** O. v. Auwers, Wiss. Veröff. a. d. Siemenskonzern **4** [2], 26€, 1925; ZS. f. techn. Phys. **6**, 578, 1925; Phys. ZS. **26**, 699, 1925.

*** Wenigstens in bezug auf die Remanenzen. Dagegen besteht hinsichtlich der Koerzitivkräfte derselbe Einfluß der Korngröße, der an reinem Eisen (1928), im Gegensatz zu siliziertem Eisen (1925), gefunden wurde. Eine Kritik der Versuchsführung von 1925 siehe 1928 (l. c.).

die Remanenzen und die Koerzitivkräfte sich hinsichtlich der Korngröße wesentlich verschieden verhalten.

In der Fig. 2 (Sizoo) beziehen sich die Kurven *a* bzw. *b* auf Messungen in der freien Spule an dünnen Drähten aus reinem Eisen* bzw. Nickel**. Es ergibt sich in beiden Fällen, daß das Verhältnis R_1/R_2 größer oder kleiner als Eins wird, je nachdem man die Scherung kleiner oder größer als die als richtig angenommene Scherung wählt. Bei den Nickelmessungen bleibt der Einfluß einer unrichtigen Scherung quantitativ sehr gering. Bei den Eisenmessungen kann sie, bei einer Änderung im Sinne kleinerer Scherung, beträchtlich werden. Offenbar hängt dies mit dem kleinen Wert des entmagnetisierenden Faktors und also mit der

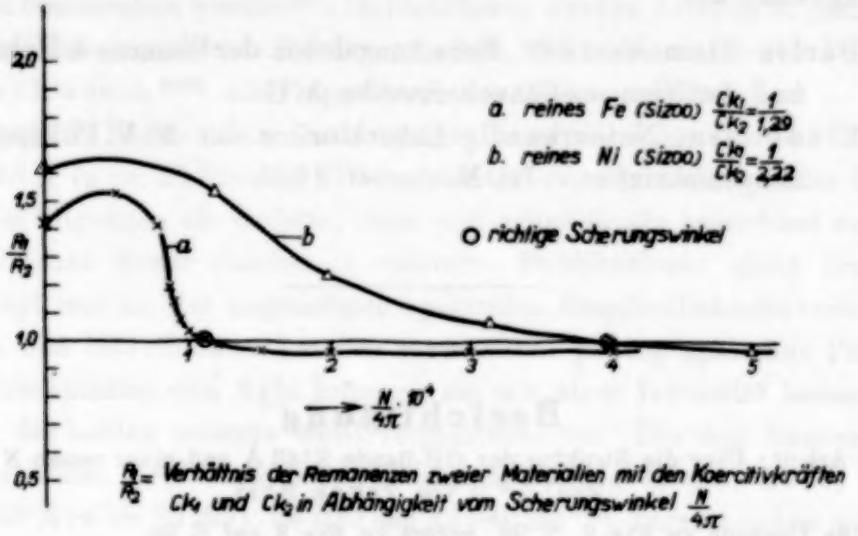


Fig. 2.

größeren Steilheit auch der ungescherten Hysteresiskurven zusammen. Zu Kurve *a* ist noch zu bemerken, daß bei den Eisenmessungen die Maximalwerte des Feldes nicht sehr hoch gewesen sind, so daß die Remanenzen wahrscheinlich etwas zu klein gefunden wurden. Es ist also nicht unmöglich, daß die Form der Kurve bei Anwendung von höheren Maximalfeldstärken etwas anders ausgefallen wäre. Die Beweiskraft der Kurve wird dadurch leider abgeschwächt. Der zweite von uns (S) hält es aber für unwahrscheinlich, daß die Schlußfolgerung (R_1/R_2 nahezu $= 1$) sich wesentlich ändern würde, wenn höhere Feldstärken gebraucht wären, weil bei den tatsächlich gebrauchten Höchstwerten des

* G. J. Sizoo, ZS. f. Phys. **51**, 557, 1928, Tabelle I, Dehnung 4% bzw. 20%.

** Derselbe, ebenda **53**, 449, 1929, Tabelle II, Fig. 7, Dehnung 4% bzw. 13%; siehe auch ebenda **55**, 144, 1929 (Berichtigung).

Feldes die zugehörigen Induktionen schon keine Abhängigkeit von den Kristallgrößen mehr zeigten.

Es verdient jedenfalls hervorgehoben zu werden, daß auch für die Auwersschen Messungen an reinem Eisen die prozentualen Schwankungen der gescherten Remanenzwerte gegenüber den Schwankungen der ungescherten, der Koerzitivkräfte und der Wattverluste stark zurückbleiben, so daß auch in diesem Falle die Resultate beider Verfasser, die für siliziertes Eisen und Nickel vollkommen übereinstimmen, sich qualitativ nähern.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die vorstehende Diskussion die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Auwers und Sizoo auf ein durch unvermeidbare Material- und Meßunsicherheiten gegebenes Maß zurückgeführt hat.

Berlin-Siemensstadt, Forschungslabor. der Siemens & Halske A.G. und der Siemens-Schuckertwerke A. G.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken. Im November 1929.

Berichtigung

zu der Arbeit: Über die Struktur der CH-Bande 3143 Å und einer neuen NH-Bande 2530 Å*. Von Takeo Hori.

Die Legende zu Fig. 2, S. 93, gehört zu Fig. 3 auf S. 94.

S. 101, Zeile 6, lies $^1\Sigma \rightarrow {}^1\Pi$ statt $^1\Pi \rightarrow {}^1\Sigma$.

---

* ZS. f. Phys. **59**, 91—101, 1929.

Über den Ramaneffekt des Wassers.

Von **Peter Pringsheim** und **S. Schlivitch*** in Berlin.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 1. Februar 1930.)

Die bei Durchstrahlung von Wasser mit Hg-Bogenlicht im Sichtbaren auftretenden drei Ramandoppelbanden gehören bei gleichem Frequenzabstand drei verschiedenen primären Hg-Linien zu. Dementsprechend erleidet die relative Intensitätsverteilung zwischen diesen drei Banden weder durch Temperaturerhöhung noch durch Lösung von Salzen im Wasser eine Veränderung.

Das Ramanspektrum des Wassers, wie es bei Einstrahlung von unzerlegtem Hg-Bogenlicht erhalten wird, ist in einer ganzen Reihe von Arbeiten beschrieben worden**; im Sichtbaren werden dabei im allgemeinen drei ziemlich verwaschene Banden erhalten, die wohl zuerst von Dadieu und Kohlrausch*** als Doppelbanden erkannt worden sind — ihre Schwerpunkte liegen nach den Angaben dieser Forscher bei 4167, 4678 und 5148 Å ($\nu = 23990$, 21370 und 19420 cm^{-1}), sie mögen der Kürze halber im folgenden als violette, blaue und grüne Bande bezeichnet werden. Daß die letzte dieser Banden in mehreren Publikationen nicht erwähnt wird, liegt nur an der ungünstigen spektralen Empfindlichkeitsverteilung der von den betreffenden Autoren verwandten photographischen Platten; auf Andresaplatten von Agfa kommen sie mit einer Intensität heraus, die mit der der beiden anderen wohl vergleichbar ist. Die drei Banden sind im allgemeinen drei verschiedenen erregenden Hg-Linien, 3655, 4047 und 4358 Å ($\nu = 27350$, 24700 und 22940 cm^{-1}), zugeschrieben worden, mit immer dem gleichen Frequenzenabstand $\Delta\nu \sim 3400\,cm^{-1}$, d. h. also, sie gelten als durch die gleiche Kernschwingungsfrequenz verursacht, der eine ultrarote Wellenlänge von etwa $3\,\mu$ entspräche. Die Berechtigung dieser Zuordnung wird noch gestützt durch die Beobachtung von Rao, der seine Aufnahmen auch über das ultraviolette Spektralgebiet ausdehnte und dort noch weitere acht Ramanbanden fand, die gegen die kräftigsten Hg-Linien dieses Gebietes wiederum den gleichen Frequenzenabstand ergaben.

Im Widerspruch hiermit steht eine vor etwa Jahresfrist erschienene Mitteilung von Meyer****, der allein die violette und die blaue Bande auf

* Fellow der Rockefeller Foundation.

** Wegen eines vollständigen Literaturnachweises vgl. Handbuch der Physik, Bd. XXI, 1929, S. 622.

*** A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, Naturwissensch. **17**, 625, 1929.

**** E. H. L. Meyer, Phys. ZS. **30**, 170, 1929.

seinen Spektrogrammen erhielt und bemerkte, daß deren relative Intensität wesentlich von der Temperatur des Wassers abhing: bei 11° soll die violette, bei 100° die blaue bei weitem die stärkere sein. Dies könnte nur so erklärt werden, daß es sich nicht um zwei durch verschiedene Primärlinien erregte homologe Banden handelt, die unbedingt die gleiche Temperaturabhängigkeit aufweisen müßten, sondern um Banden, die ihren Ursprung verschiedenen Kernschwingungsfrequenzen verdanken und nun wohl von der nämlichen Primärlinie herstammen; denn daß eine Kernschwingungsfrequenz mit einer Primärlinie, eine andere, von der ersten unabhängige, numerisch fast gleich große Kernschwingungsfrequenz allein mit einer zweiten Primärlinie eine Ramanbande ergeben sollte, ist wohl kaum denkbar. Auf diesen Widerspruch hat der eine von uns gelegentlich schon hingewiesen*, es wurde auch alsbald ein Versuch durchgeführt, der die Richtigkeit der früheren Zuordnung bewies, aber zunächst von einer Veröffentlichung abgesehen, da die Meyersche Publikation als eine „vorläufige" bezeichnet war und daher auf die ausführlichere Mitteilung gewartet werden sollte. Nun ist aber neuerdings in den „Naturwissenschaften" eine Zuschrift von Gerlach** erschienen, die sich nicht nur auf die Meyerschen Versuche beruft, sondern ihrerseits Resultate anführt, denen gemäß unter gewissen Bedingungen eine starke Verschiebung im Verhältnis zwischen den Intensitäten der violetten und blauen Ramanbanden auftritt. Danach wären die beiden Banden (wie auch Meyer vermutet) zwei verschiedenen polymeren Modifikationen des Wassermoleküls zuzuschreiben, also nicht homologe Banden in dem angegebenen Sinne. Daher schien es uns wünschenswert, diese Frage endgültig zu klären, und so haben wir die erwähnten früheren Versuche nochmals wiederholt und etwas weitergeführt.

Da es im ferneren Verlauf der Untersuchung darauf ankam, das Wasser auf wohl definierter Temperatur zu halten, zogen wir die ursprüngliche Ramansche Versuchsanordnung vor. Das Licht der Hg-Bogenlampe wurde ins Innere einer mit Wasser gefüllten Kochflasche konzentriert und ein Teil des diffus gestreuten Strahlenkegels auf den Spalt eines lichtstarken Glasspektrographen abgebildet; das Wasser, nochmals umdestilliertes „Leitfähigkeitswasser" von Kahlbaum, gab nur noch spurenweise Fluoreszenz, die auf den Spektrogrammen kaum merklich wird, während die drei Ramanbanden, jede deutlich als Doppelbande erkenntlich, nach sechsstündiger Exposition (es wurden wieder Andresa-

* Handbuch der Physik, l. c.

** W. Gerlach, Naturwissenschaften **17**, 68, 1930.

platten verwandt) sehr kräftig herauskamen (Fig. 1 b)*. Wurde das Primärlicht durch Nickeloxydglas gefiltert, das die Hg-Liniengruppe bei 3655 Å zu über 50 %, die Hg-Linien mit Wellenlängen > 4000 Å zu weniger als 1 % hindurchläßt, so erhielten wir auf den Spektrogrammen allein die violette Ramanbande (Fig. 1 a); mit einem Äskulinfilter im Primärstrahlengang dagegen, das das Ultraviolett fast vollkommen abhält und auch die Linie 4047 Å ziemlich stark schwächt, war die grüne Ramanbande am stärksten, die blaue schwach, die violette nicht mehr sicher erkennbar** Damit ist eindeutig bewiesen (sofern in dieser Hinsicht überhaupt ein Zweifel möglich war), daß die früher von uns und anderen Forschern

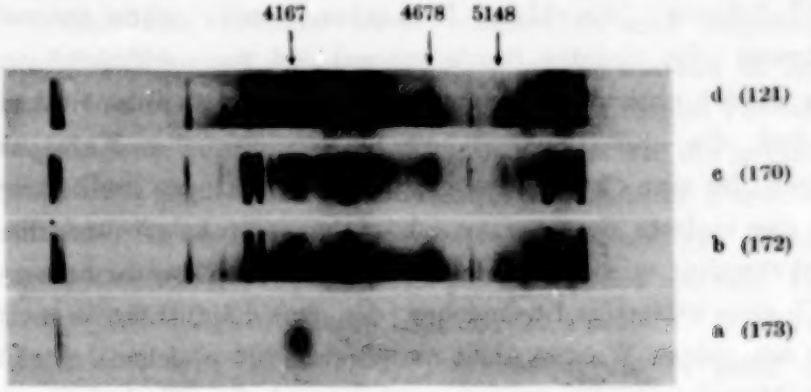


Fig. 1.
a Wasser bei 20° erregt mit Hg-Linie 3655 Å.
b " " 20° " " totaler Hg-Strahlung.
c " " 98° " " " " "
d gesättigte LiCl-Lösung erregt mit totaler Hg-Strahlung.

eingeführte Zuordnung der Ramanbanden die richtige war: jede der drei Banden wird von einer anderen Primärlinie ausgelöst und besitzt von ihr aus gerechnet den gleichen Frequenzenabstand.

Nunmehr wurden die Versuche, die zunächst bei Zimmertemperatur (20°) angestellt worden waren, bei einer Wassertemperatur von 95 bzw. 98° wiederholt, wobei jedoch jedesmal eine einzige Aufnahme unter Einstrahlung des unzerlegten totalen Hg-Lichtes genügte; an den Hals der das Wasser enthaltenden Kochflasche war ein etwa 25 cm langes Rohr angeblasen, das in seinem oberen Drittel von fließendem Leitungswasser umspült wurde und als Rückflußkühler für den sich kondensierenden Dampf diente; die Flasche wurde von unten durch einen kleinen Gasringbrenner geheizt, die Temperatur mit Hilfe eines von oben ein-

* Die Lage der drei Banden ist oberhalb der Figur durch Pfeile angedeutet.
** Diese trotz 20stündiger Exposition relativ lichtschwache Platte eignet sich nicht zur Reproduktion.

tauchenden Thermometers gemessen, dessen Hg-Kugel bis unmittelbar oberhalb des Primärstrahlenbündels herabreichte. Die auf diese Weise erhaltenen Spektrogramme unterscheiden sich bezüglich der relativen Intensität der violetten, blauen und grünen Bande nicht erkennbar von den Aufnahmen bei Zimmertemperatur (Fig. 1 c). Wenn wir auch nicht imstande sind zu erklären, warum unser Ergebnis mit dem Meyerschen im Widerspruch steht, so steht jedenfalls fest, daß unser Resultat genau mit der Erwartung übereinstimmt unter der Voraussetzung, daß es sich um homologe Banden handelt.

Gerlach gibt an, er habe an einer wässerigen, bei 30° gesättigten Li Cl-Lösung „die blaue Ramanbande sehr schön intensiv" erhalten, während „die violette Bande schmal und ganz schwach" war, auch hier also wieder eine Veränderung in der relativen Intensität zweier Ramanbanden, die nach unserer Ansicht von derselben Kernschwingung herrühren; für eine $CaCl_2$-Lösung wird unter analogen Bedingungen ausgesagt, daß die violette Bande ganz scharf hervortrat, während die blaue Bande nicht erwähnt wird. Wir stellten aus von Kahlbaum bezogenem „reinen" Li Cl eine wässerige Lösung her, die nach Einfüllung in unsere Apparatur eine am reinen Wasser nicht annähernd mit gleicher Intensität beobachtbare blauviolette Fluoreszenz zeigte; auf dem Spektrogramm des Streulichtes rief diese Fluoreszenz einen etwa von 4000 bis 5500 Å reichenden kontinuierlichen Untergrund hervor, auf dem jedoch alle drei Ramanbanden sich mit großer Deutlichkeit abhoben; und wenn schon — eben wegen des störenden Untergrundes — ein genauer Vergleich mit den Aufnahmen am reinen Wasser nicht möglich war, so ist zum mindesten kein sicherer Anhalt für die Annahme einer Intensitätsverschiebung zwischen der violetten und der blauen Bande gegeben. Es gelang uns dann unter Verwendung gleichfalls von Kahlbaum bezogenen „wasserfreien und geschmolzenen Lithiumchlorids" eine zweite Lösung herzustellen, die nach Filtrierung durch ein sorgfältig ausgewaschenes Schottsches Glasfilter so klar und frei von Fluoreszenz war wie das reine Wasser; diese Lösung ergab ein Ramanspektrum, in dem die drei Banden sicher relativ zueinander die gleichen Intensitäten besaßen wie bei reinem Wasser (Fig. 1d). Eine $CaCl_2$-Lösung schließlich lieferte nochmals dasselbe Resultat. Als Erklärung für das andersartige Ergebnis, das Gerlach mitteilt, können wir nur annehmen, daß entweder sein Li Cl-Spektrum durch Überlagerung der auch von ihm erwähnten Fluoreszenz verfälscht war, oder daß infolge irgendwelcher Verunreinigungen die Lösung (im Gegensatz zum reinen Wasser) im langwelligen Ultraviolett merklich absorbiert,

was natürlich eine relative Schwächung der durch die Hg-Linie 3655 Å ausgelösten Ramanbande zur Folge gehabt haben müßte.

Die zweite von Gerlach mitgeteilte Beobachtung, nämlich eine Verlagerung der Intensität innerhalb jeder Doppelbande von der kurzwelligeren zur langwelligeren Komponente beim Vergleich der Aufnahmen an den Lösungen und am reinen Wasser, haben wir im vorangehenden nicht berücksichtigt, teils weil es nicht unsere Absicht war, den weiteren Untersuchungen über diese Frage, deren baldige Publikation Gerlach ankündigt, vorzugreifen, teils weil Rao* in einem Brief an die Nature schon längere Zeit vor Gerlach dasselbe Phänomen an wässerigen Lösungen von Salpetersäure verschiedener Konzentration beschrieben und seinerseits gleichfalls eine ausführlichere Publikation über den Gegenstand in Aussicht gestellt hat. Uns lag hier lediglich daran, all diejenigen Versuche kritisch zu behandeln bzw. durch Wiederholung nachzuprüfen, die in einem Widerspruch zu der von dem einen von uns sowie von anderen Forschern gegebenen Deutung der Ramanbanden des Wassers als homologen Banden zu stehen schienen, und wir glauben gezeigt zu haben, daß zurzeit kein Grund vorliegt, an der Richtigkeit dieser Deutung zu zweifeln. Eine Verschiebung der Intensität innerhalb der Doppelbanden, die in jeder der drei Banden in gleicher Weise erfolgt, läßt sich mit dieser Annahme durchaus vereinen: die beiden Komponenten jeder Bande (Rao glaubt ihrer sogar drei zu unterscheiden) können sehr wohl den Schwingungen zweier verschiedener Wassermolekülarten ihren Ursprung verdanken, und je nach der Temperatur oder der Anwesenheit von Fremdionen mag die eine oder die andere überwiegen. Auch wir haben eine solche Intensitätsverschiebung erhalten; bei genauem Vergleich der Spektra (Fig. 1b und c) mag sie selbst auf der Reproduktion noch zu erkennen sein.

Berlin, Physikalisches Institut der Universität, Januar 1930.

* J. R. Rao, Nature **124**, 762 und 792, 1929.

Ramaneffekt und ultrarotes Spektrum von CCl_4 und $SiCl_4$.

Von **Clemens Schaefer** in Breslau.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 5. Februar 1930.)

§ 1. Herr Marvin, dem man sorgfältige Messungen der Absorption von CCl_4 und $SiCl_4$ verdankt*, die er schon im Jahre 1912 ausführte, hat unter Zuhilfenahme von Ergebnissen des Ramaneffektes an den genannten Stoffen, die Pringsheim und Rosen** mitgeteilt haben, versucht, das gesamte beobachtete Spektrum der genannten Substanzen bis $16\,\mu$ — so weit reichen Marvins Beobachtungen — aus gewissen Grundfrequenzen durch Kombinationen aufzubauen***. Für beide Stoffe nimmt er sechs Grundfrequenzen zu Hilfe, womit die Einordnung der beobachteten Absorptionsmaxima in der Tat gelingt.

Indessen hat man dazu bei beiden Stoffen keine sechs Grundfrequenzen notwendig und darf, wie wir gleich sehen werden, aus theoretischen Gründen nicht mehr als vier benutzen, und zweitens sind mehrere der Grundfrequenzen bei $SiCl_4$ sogar unrichtig gewählt: Sie sind von Herrn Marvin, ohne experimentelle Stütze, lediglich aus dem Grunde angenommen, um das Spektrum zu erklären. Die inzwischen von Daure**** über den Ramaneffekt an $SiCl_4$ publizierten Messungen zeigen, daß die Verhältnisse in Wirklichkeit ganz anders liegen. Der Versuch von Marvin ist daher im wesentlichen als gescheitert zu betrachten; es ist indessen möglich, ihn mit besserem Erfolg zu wiederholen.

§ 2. Die beiden genannten Stoffe besitzen die nämliche Molekularstruktur: Die vier Chlor-Atome sitzen an den Ecken eines regulären Tetraeders, in dessen Schwerpunkt das C-Atom bzw. das Si-Atom angebracht ist. Bei einer Untersuchung des Methans (CH_4), das dieselbe Struktur besitzt, hat Dennison† die mechanischen Eigenschwingungen einer solchen Gruppe untersucht; wir müssen uns an seine Ergebnisse anschließen. Bezeichnet man die relativen Verschiebungen der vier Chloratome gegeneinander durch $q_1 \dots q_6$ und ihre relativen Verschiebungen

---

* H. H. Marvin, Phys. Rev. **34**, 161, 1912.

** P. Pringsheim und B. Rosen, ZS. f. Phys. **50**, 741, 1928.

*** H. H. Marvin, Phys. Rev. (2) **33**, 952, 1929.

**** P. Daure, Thèses, Paris 1929.

† D. M. Dennison, Astrophys. Journ. **62**, 84, 1925.

gegen das Zentralatom durch $r_1 \dots r_4$, so kann man die potentielle Energie W des betreffenden Moleküls nach Dennison in die Form bringen:

$$W = W_0 - \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{48}} K' \sum_1^6 q_k + \frac{a\sqrt{3}}{\sqrt{8}} K' \sum_1^4 r_k + \frac{1}{2} K_1 \sum_1^6 q_k^2 + \frac{1}{2} K_2 \sum_1^4 r_k^2 . \quad (1)$$

K_1, K_2, K' sind Konstanten des Moleküls; M sei die Masse des Zentralatoms, m die der Cl-Atome. Kürzt man noch mit Dennison ab:

$$\alpha = \frac{K_1}{K_2}, \quad \beta = \frac{K'}{K_2}, \quad (2)$$

so kann man die Bewegungsgleichungen aufstellen und erhält in bekannter Weise die Normalschwingungen als die Wurzeln der Säkulargleichung des Systems. Dennison gibt die Formeln lediglich in der für Methan spezialisierten Form (mit numerischen Koeffizienten) an; man kann aber natürlich leicht — wenn auch in etwas mühsamer Rechnung — die allgemeinen Formeln aufstellen, die wir hier benutzen werden. Diese und im folgenden noch anzuführende Rechnungen hat Herr Dr. Jaumann freundlichst für mich ausgeführt, wofür ich ihm auch an dieser Stelle noch besonders danken möchte.

Man erhält das folgende allgemeine Ergebnis: Da die Gruppe XY_4 neun „innere" Freiheitsgrade besitzt, so sind im allgemeinen neun Normalschwingungen vorhanden, die aber wegen der Symmetrie des Modells zum Teil zusammenfallen. Man findet

1. eine einfache inaktive Schwingung (ν_1),
2. eine doppelte inaktive Schwingung (ν_2),
3. eine dreifache aktive Schwingung (ν_3),
4. eine dreifache aktive Schwingung (ν_4),

was in der Tat neun Eigenfrequenzen ergibt. Die Formeln dafür lauten:

$$\left.\begin{aligned}
\nu_1 &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{4\alpha+1}\,,\\
\nu_2 &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{\alpha-\frac{\beta}{4}}\,,\\
\nu_3 &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{[A]+\sqrt{[A]^2-\left[\frac{4}{3}\alpha-\frac{8}{3}\alpha\beta-\frac{2}{3}\beta^2-\frac{5}{3}\beta\right]\frac{4m+M}{2M}}}\,,\\
\nu_4 &= \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{K_2}{m}}\sqrt{[A]-\sqrt{[A]^2-\left[\frac{4}{3}\alpha-\frac{8}{3}\alpha\beta-\frac{2}{3}\beta^2-\frac{5}{3}\beta\right]\frac{4m+M}{2M}}}\,,
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wo

$$A = \alpha + \frac{\beta}{12} + \frac{1}{3} + \left(\frac{4m}{M}+1\right)\left(\frac{1}{6}-\frac{\beta}{3}\right)$$

ist.

§ 3. Es mag, um dieses Resultat zu erläutern, eine kleine Abweichung vom eigentlichen Thema gestattet sein, die uns nachher von Nutzen sein wird. Eine Gruppe derselben Art, wie sie hier zur Diskussion steht, ist z. B. auch die SO_4-Gruppe, wie sie in den Sulfaten auftritt, deren Schwingungen von Schaefer und Schubert* untersucht wurden. Wir fanden in der Tat zwei aktive Grundfrequenzen bei etwa 9 und 16 μ, die auch beide dreifach sind, wie es die Theorie fordert; denn in zweiachsigen Kristallen spaltet jede dieser Eigenfrequenzen in ein Triplett auf, was übrigens zehn Jahre vor jeder theoretischen Untersuchung festgestellt wurde. Die inaktiven Schwingungen der SO_4-Gruppe waren bisher unbekannt. Man findet aber im Ramaneffekt z. B. bei Gips** Linien bei etwa 10 und etwa 24 μ, die im ultraroten Spektrum nicht bekannt sind. Identifiziert man nun die aktive Schwingung bei 9 μ mit ν_3, die bei 16 μ mit ν_4, da $\nu_3 > \nu_4$, und setzt man versuchsweise die Frequenz der Ramanschwingung bei 10 μ gleich ν_1, so ergibt sich in der Tat mit Hilfe der Formeln (3) für die andere inaktive Schwingung ν_2 eine Wellenlänge von ungefähr 24 μ. Das einfache Modell, das Dennison seiner Rechnung zugrunde gelegt hat, bewährt sich also jedenfalls in großen Zügen bei der SO_4-Gruppe. Ebenfalls werden uns diese Resultate Anhaltspunkte dafür geben, wie die Ramanspektra von CCl_4 und $SiCl_4$ zu interpretieren sind.

§ 4. Kehren wir zu unseren beiden Tetrachloriden zurück, so sieht man zunächst, daß unter Voraussetzung der Tetraedersymmetrie nur vier Grundfrequenzen (darunter zwei inaktive) zugrunde zu legen sind, statt sechs aktiver Grundfrequenzen, wie sie Herr Marvin zugrunde legt. Das von Daure beobachtete Ramanspektrum zeigt in der Tat für beide Substanzen folgende Grundfrequenzen, die ich mit den Buchstaben *A*, *B*, *C*, *D* im Anschluß an Marvin bezeichnen will:

CCl_4		$SiCl_4$	
A	46,07 μ	*A*	65,78 μ
B	31,74	*B*	47,62
C	21,83	*C*	23,47
D	13,21	*D*	16,67
D'	12,61		

Unsere obige Behauptung von den vier Grundfrequenzen bedarf für CCl_4 noch einer kleinen Modifikation, indem die als *D* bezeichnete

* Cl. Schaefer und M. Schubert, Ann. d. Phys. **50**, 283, 1916.

** Cl. Schaefer, F. Matossi und H. Aderhold, Phys. ZS. **30**, 581, 1929.

Schwingung in ein Dublett aufgespalten ist. Da diese Schwingung sicher optisch aktiv ist — sie ist in der experimentellen Untersuchung Marvins auch tatsächlich als Dublett gefunden worden —, so liegt hier offenbar eine Aufspaltung der dreifachen kurzwelligen aktiven Schwingung vor, von derselben Art, wie sie z. B. bei der SO_4-Gruppe in nichtregulären Kristallen auftritt. Es scheint dies so gedeutet werden zu müssen, daß irgendeine Abweichung von der Symmetrie des regulären Tetraeders vorliegt, ohne daß im Moment andere Gründe für diese Asymmetrie angeführt werden könnten als eben diese Aufspaltung. Dieser Punkt erscheint daher wichtig und interessant genug, um im Auge behalten zu werden*.

Herr Marvin verwendet bei CCl_4 nun zwar die oben genannten Grundfrequenzen A bis D', fügt aber noch eine weitere hinzu bei 6,50 μ, die sich in der Tat auch bei Daure und Pringsheim-Rosen im Ramaneffekt schwach angedeutet findet. Aber das ist nichts weiter als die Oktave von D bzw. D'; denn die angebliche Grundschwingung bei etwa 6,5 μ ist de facto auch ein Dublett, wie es nach dieser Anschauung sein muß. Daß es keine Grundfrequenz ist, geht übrigens schon aus einer Betrachtung der Intensitäten im ultraroten Spektrum hervor: die beiden Absorptionsmaxima bei etwa 6,5 μ sind von anderer, und zwar erheblich kleinerer Größenordnung.

Beim $SiCl_4$ liegt die Sache ähnlich, nur verhängnisvoller für das Marvinsche Schema. Er benutzt auch hier eine Frequenz bei etwa 8,20 μ als selbständige Grundfrequenz, die wieder nur die Oktave von D ist. Dazu aber kommt, daß er nur die Grundfrequenzen C und D bei 23,47 μ und 16,67 μ richtig getroffen hat; die übrigen drei von ihm angenommenen Grundfrequenzen bei 42,92 μ, 30,96 μ und 19,16 μ existieren nicht. Zwar kann man seine tiefste Grundschwingung bei 42,92 μ mit unserem B identifizieren, wie auch aus seiner Darlegung hervorgeht; während dies aber bei ihm die tiefste Grundfrequenz ist, zeigt der Ramaneffekt, daß noch eine tiefere bei 65,78 μ vorhanden ist. So ist denn die Marvinsche Erklärung für $SiCl_4$ vollständig abzulehnen.

§ 5. Es erhebt sich die Frage, welche von den vier obigen Grundfrequenzen als die inaktiven anzusehen sind. Zunächst ist sicher, daß D bzw. D und D' aktiv sind, da sie von Marvin im ultraroten Spektrum

* Es mag erwähnt werden, daß weder für $TiCl_4$ noch $SnCl_4$ im Ramanspektrum eine Verdoppelung von D beobachtet ist, so daß zu erklären wäre, warum die Aufspaltung gerade nur bei CCl_4 auftritt.

beobachtet wurden. Man erhält einen Anhaltspunkt für die Beantwortung der Frage durch Betrachtung der Ergebnisse bei der SO_4-Gruppe, die in § 3 erwähnt wurden. Danach war dort die kurzwelligste der vier Grundfrequenzen aktiv, die nächste inaktiv, die nächstlängere war wieder aktiv und die langwelligste endlich wieder inaktiv. Das führt zu der natürlich noch zu beweisenden Vermutung, daß C und A auch in unserem Falle die inaktiven Schwingungen sein möchten. Man kann diese Vermutung auf zwei Wegen prüfen. Einmal kann man nach den Formeln (3), wenn man B, C, D in der angegebenen Weise identifiziert, den Wert der tiefsten Grundfrequenz A berechnen und zusehen, ob er im Einklang mit der Erfahrung herauskommt. Das ist in der Tat der Fall, wie die von Herrn Dr. Jaumann ausgeführten numerischen Rechnungen mir gezeigt haben*. Zweitens aber muß das ultrarote Spektrum selbst eine Kontrolle liefern: Ist unsere Voraussetzung richtig, so dürfen weder die Schwingungen A und C, noch ihre Oberschwingungen und Kombinationen, also $2A$, $3A$, $4A, \ldots, 2C$, $3C$, $4C$, $A + C$, $2A + C$, $A + 2C$ usw. im Spektrum auftreten. Dies trifft gleichfalls durchweg zu, so daß unsere Voraussetzung demnach als bewiesen angesehen werden kann. Auch Messungen von Marvin selbst beweisen die Richtigkeit unserer Zuordnung endgültig; denn Herr Marvin hat auch Dispersionsmessungen an CCl_4 und $SiCl_4$ angestellt und sie nach der Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel darzustellen versucht. Für $SiCl_4$ fand er als Resonanzwellenlänge 16,67 μ und 47,12 μ, Werte, die in der Tat fast genau mit den von Daure bestimmten Ramanwellenlängen B und D für $SiCl_4$ übereinstimmen. Demnach ist B sicher auch aktiv, da inaktive Schwingungen sich in der Dispersion nicht bemerklich machen.

§ 6. Bevor wir nun an die Aufstellung der Kombinationen gehen, aus denen wir die Spektren von CCl_4 und $SiCl_4$ aufbauen wollen, muß noch eine Bemerkung über die experimentelle Untersuchung Marvins aus dem Jahre 1912 vorausgeschickt werden. Die Messungen sind mit größter Sorgfalt ausgeführt worden, so daß sie auch heute noch kaum besser gemacht werden können. Sie lassen nur in einer Hinsicht zu wünschen übrig: Die Marvinschen Messungen, die das Spektralgebiet zwischen 1 μ und 16 μ umfassen, sind sämtlich mit Steinsalzprisma aufgenommen, d. h. mit relativ kleiner Dispersion. Es wäre wünschenswert, die Messungen

* Damit möchte ich aber natürlich keineswegs behaupten, daß diese Reihenfolge der Grundfrequenzen stets in einer Gruppe XY_4 auftreten müßte; das bedarf vielmehr in jedem Falle einer besonderen Untersuchung.

im Intervall bis 3,5 μ mit Quarzprisma und von da bis 9 μ mit Flußspatprisma zu wiederholen, um eine bessere Auflösung zu erzielen. Diese Aufgabe ist zurzeit in meinem Institut in Angriff genommen. Ferner ist eine Ausdehnung der Messungen bis wenigstens 20 μ dringend erwünscht. Die Verwendung des Steinsalzprismas hat es mit sich gebracht, daß in dem gesamten Gebiet unterhalb 9 μ die Auflösung nicht so groß ist, als sie erzielt werden könnte, und daß daher manche Details von **Marvin** nicht festgestellt werden konnten. Dies ist später zu beachten.

Ferner sei auf folgendes aufmerksam gemacht: Ich nenne Kombinationen $2A, 2B, \ldots, A+B, C+D, \ldots$ der Kürze halber Kombinationen

Spektrum von CCl_4.

Kombinationen	Berechnet	Beobachtet (R = Raman; U = Ultrarot)
A	—	46,07 μ R, inaktiv
B	—	31,74 μ R
C	—	21,83 μ R, inaktiv
D	—	13,21 μ | R; U † 12,61 μ | †
D'	—	
$2A+B$	13,35 μ	wird verdeckt durch D, D'
$B+C$	12,92	wird verdeckt durch D, D'
$A+2B$	11,80	nicht beobachtet
$3B$	10,58	nicht beobachtet
$A+D$	10,26	10,21 μ †† U
$A+D'$	9,88	9,94 μ †† U
$B+D$	9,32	9,31 μ †† U
$2B+C$	9,19	wird verdeckt durch $B+D$, $B+D'$
$B+D'$	9,01	9,08 μ †† U
$2A+D$	8,39	nicht beobachtet
$C+D$	8,23	8,24 μ †† U
$2A+D'$	8,14	wahrscheinlich verdeckt durch $C+D$, $C+D'$
$B+2C$	8,12	
$C+D'$	7,98	7,99 μ †† U
$2B+D$	7,21	nicht beobachtet
$2B+D'$	7,02	
$2D$	6,60	6,57 μ †† U
$D+D'$	6,44	6,45 μ †† U
$2D'$	6,29	nicht beobachtet; zu kleine Auflösung?
$2C+D$	5,98	5,7 μ schwach angedeutet; ††† U; nicht aufgelöst
$A+2D$	5,77	
$A+2D'$	5,54	5,50 μ; nicht aufgelöst; ††† U
$B+2D$	5,46	
$B+2D'$	5,25	5,00 μ; nicht aufgelöst; ††† U
$C+2D$	5,07	
$C+2D'$	4,88	
$2D+D'$	4,33	4,31 μ; nicht aufgelöst; ††† U
$D+2D'$	4,26	
$3D'$	4,10	
$4D$	3,30	3,40 μ †††† U
$4D'$	3,14	3,00 μ †††† U

zweiter Ordnung; $3A$, $3B$, ..., $2A+B$, $A+2B$, ... solche dritter Ordnung; $4A$, $4B$, ..., $3A+B$, $A+3B$, $2A+2B$, ... solche vierter Ordnung. Die niederen Kombinationen liegen natürlich vorzugsweise im langwelligen Teile des untersuchten Spektralgebietes, in den kurzwelligen Teil reichen sie nicht hinein; wegen der mangelhaften Auflösung werden in diesem langwelligen Teile Linien, die höheren Kombinationen entsprechen würden, durch die stärkeren Linien der niederen Kombinationen vielfach verdeckt. Die höheren Kombinationen drängen sich im kurzwelligen Gebiet zusammen und sind durchweg nicht aufgelöst. Man erkennt ihr Vorhandensein aber ganz deutlich an den Marvinschen Kurven.

Ich habe nun alle Kombinationen zweiter und dritter Ordnung ausgerechnet, die ich im folgenden nach steigenden Wellenlängen geordnet angebe. Ausgelassen sind nur die in § 5 angeführten inaktiven Kombinationen und solche, die jenseits 16 μ liegen, weil dort nicht beobachtet ist.

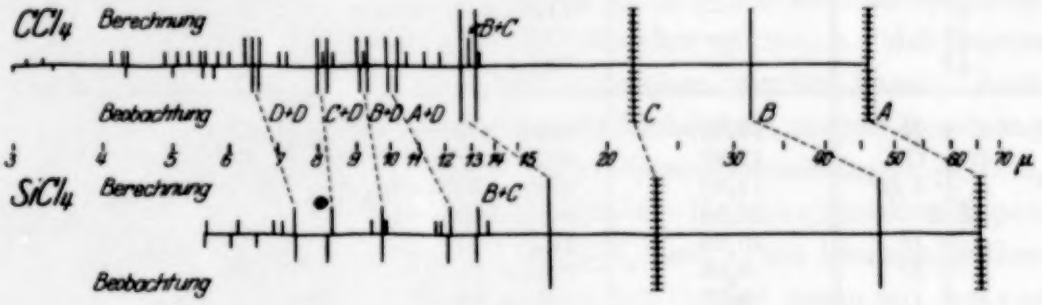


Fig. 1.

Fortgelassen sind ferner für das langwellige Beobachtungsgebiet die Kombinationen vierter Ordnung, da sie, wie vorhin erwähnt, von den stärkeren Linien niederer Kombinationen verdeckt werden. Dagegen sind die Kombinationen vierter Ordnung für den kurzwelligen Teil angegeben, da sie dort, wenn auch nicht aufgelöst, beobachtet sind.

Wir erhalten nun für CCl_4 die folgende Tabelle, die ohne weitere Erläuterung verständlich ist. Die beobachtete Intensität ist durch Kreuze (†) markiert: †† bedeutet z. B. eine Intensität, wie sie Kombinationen zweiter Ordnung entspricht, usw.

Man erkennt, daß alle Kombinationen zweiter Ordnung und fast alle dritter Ordnung vorhanden sind; wo sie fehlen, sind sie infolge mangelnder Auflösung verdeckt durch stärkere Linien; auch sieht man, daß die beobachteten Intensitäten durchaus mit dem stimmen, was man nach der Ordnung der Kombinationen erwarten muß.

Ein ganz analoges, aber einfacheres Bild, weil D hier nicht aufgespalten ist, liefert $SiCl_4$.

Wie gut in beiden Fällen die Darstellung des Spektrums ist, erkennt man am besten aus der Fig. 1; in derselben sind die Intensitäten in vier Abstufungen durch verschiedene Längen der die Wellenlängen markierenden Linien dargestellt.

Man erkennt auch deutlich, wie ungemein ähnlich die beiden Spektren sind; treten doch in ihnen dieselben Kombinationen zweiter Ordnung auf, wie es ja natürlich ist.

Spektrum von $SiCl_4$.

Kombinationen	Berechnet	Beobachtet (R = Raman; U = Ultrarot)
A	—	65,78 μ † R, inaktiv
B	—	47,62 μ † R, U
C	—	23,47 μ † R, inaktiv
D	—	16,67 μ † R, U
$A + D$	13,29 μ	13,21 μ †† U
$B + D$	12,19	12,1 μ †† U
$2B + C$	11,82	nicht beobachtet
$2A + D$	11,60	nicht beobachtet
$2B + D$	9,80	verdeckt durch $C + D$
$C + D$	9,74	9,74 μ †† U
$B + 2C$	9,41	verdeckt durch $C + D$
$2D$	8,33	8,20 μ †† U
$A + 2D$	7,39	7,40 μ ††† U
$B + 2D$	7,09	nicht beobachtet
$2C + D$	6,88	6,5 μ ††† U
$C + 2D$	6,15	6,0 μ ††† U
$3D$	5,56	5,53 μ ††† U

Eine Bemerkung möge zum Schluß noch gestattet sein. Da die Grundfrequenzen bei $SiCl_4$ weiter ab von dem untersuchten Spektralgebiet liegen als bei CCl_4, ist das $SiCl_4$-Spektrum im beobachteten Bereich ärmer an Kombinationen niederer Ordnung als das von CCl_4. Dasselbe gilt in noch höherem Maße für die analogen Spektren $TiCl_4$ und $SnCl_4$, von denen beiden das Ramanspektrum bekannt ist und die Marvin auch im Ultraroten untersucht hat. Es lohnt aber z. Zt. nicht, hier die Kombinationen aufzustellen, da ihrer viel zu wenig sind, und da für die Kombinationen höherer Ordnung die Genauigkeit der Messungen nicht ausreicht. Man sieht aber doch schon folgendes: Nimmt man für $TiCl_4$, entsprechend dem Ramanspektrum, die folgenden Grundfrequenzen,

$A = 83{,}3\,\mu$ (inaktiv), $B = 71{,}4\,\mu$, $C = 25{,}64\,\mu$ (inaktiv), $D = 20{,}0\,\mu$,

so erkennt man im Spektrum sofort die Oktave von D, nämlich $2D$ bei $10{,}17\,\mu$. Ebenso bei $SnCl_4$. Hier sind die dem Ramanspektrum entnommenen Grundfrequenzen des Modells:

$A = 97{,}1\,\mu$ (inaktiv), $B = 73{,}0\,\mu$, $C = 27{,}3\,\mu$ (inaktiv), $D = 24{,}4\,\mu$.

Marvin findet die stärkste Absorption bei $12{,}3\,\mu$; d. h. dies ist wieder die Oktave von D. Eine sorgfältige neue Durchmessung der Spektren dieser Stoffe würde aber zweifellos eine große Zahl höherer Kombinationslinien zutage fördern.

Breslau, Physikalisches Institut der Universität, 1. Februar 1930.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie, Physikalisch-radioaktive Abteilung, Berlin-Dahlem.)

Notiz über die α-Strahlen übernormaler Reichweite des ThC.

Von **Ernst Stahel**, z. Z. Berlin-Dahlem.

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 25. Januar 1930.)

Es wird gezeigt, daß die α-Strahlen übernormaler Reichweite sicher nicht vom ThC″, sondern entweder vom ThC oder vom ThC′ ausgesandt werden.

Einleitung. Wenn auch die Existenz von α-Strahlen übernormaler Reichweite bei den C-Produkten der Th- und Ra-Zerfallsreihe sichergestellt ist, so sind doch noch mehrere Punkte in diesem Gebiet völlig unklar. Zunächst weiß man nicht, welcher der drei C-Körper (bei der Th-Reihe also ThC, ThC′ oder ThC″) diese weitreichenden α-Strahlen aussendet. Daß ThB hierfür nicht in Betracht kommt (man verwendet nämlich praktisch immer ThB + C-Präparate als Strahlenquelle), ist von Philipp* nachgewiesen, wenigstens was die Strahlen von 11,5 cm Reichweite anbelangt. Die Entscheidung zwischen ThC und ThC′ zu treffen, ist schwierig wegen der Kurzlebigkeit von ThC′, hingegen ist es möglich, das ThC″ diesbezüglich zu untersuchen, wie in folgendem kurz dargelegt werden soll.

Arbeitsgang. Im Prinzip ist die Arbeitsmethode sehr einfach: Aus einem stark emanierenden MsTh-Trockenpräparat nach Hahn** werden durch Aktivierung in der Emanation 4 bis 5 mg Ra-äquivalent starke ThB + C-Präparate hergestellt. Aus diesen wird auf bekannte Weise durch radioaktiven Rückstoß reines ThC″ gewonnen. Dieses auf einer Oberfläche von 2 mm² konzentrierte Präparat wird in eine Wilsonkammer eingesetzt, und man untersucht, ob von ihm weitreichende α-Teilchen ausgesandt werden. Da das ThC″ relativ rasch zerfällt ($T = 3{,}2$ Min.), so kann man sinngemäß nur während der ersten 5 bis 6 Minuten nach der Herstellung beobachten, was ein rasches Arbeiten bedingt. Die Zahl der eventuell zu erwartenden α-Strahlen ist nur gering. Es werden nämlich vom ThC + C′ + C″ pro 10^6 normale 8,6 cm-α-Strahlen etwa 200 α-Strahlen von 11,5 cm und etwa 70 von 9,5 cm

* K. Philipp, Naturw. **12**, 511, 1924.

** O. Hahn, Ann. d. Chemie **440**, 121, 1924; Naturw. **12**, 1140, 1924.

Reichweite ausgesandt*. (Alle Reichweitenangaben beziehen sich auf die sogenannte „maximale Reichweite" bei 15° und 760 mm Hg) Um quantitative Angaben über die Zahl der zu erwartenden weitreichenden α-Strahlen machen zu können, muß also die Menge des im Moment jeder Expansion vorhandenen Th C'' bekannt sein, oder genauer, diejenige Zahl von normalen 8,6 cm-α-Strahlen, die das mit dieser Menge Th C'' im Gleichgewicht stehende Th C + C' pro Expansion unter den vorliegenden Verhältnissen in die Wilsonkammer senden würde. Diese Bestimmung läßt sich auf folgende Weise durchführen: Bekanntlich sendet Th C'' eine harte γ-Strahlung aus. Wenn man durch genügend starke Filtrierung (mindestens 5 mm Blei) dafür sorgt, daß in einem γ-Elektroskop nur diese harte Strahlung zur Messung gelangt, während die weichere Th B + Th C-Strahlung im Vorfilter völlig absorbiert wird, so läßt sich das Th C'' quantitativ messen, gleichgültig, ob es rein vorliegt oder zusammen mit Th B + C, da ja die Strahlung der beiden letzteren Körper gar nicht ins Meßinstrument gelangt. Zur Eichung der ganzen Anordnung wird daher von einer bestimmten Menge Th B + C im Gleichgewicht der Th C''-Gehalt nach obiger Methode durch Gammastrahlmessung bestimmt (ausgedrückt in mg Ra-äquivalent). Dann wird beobachtet, wie viel α-Strahlen das mit dieser Menge Th C'' im Gleichgewicht befindliche Th C' in die Wilsonapparatur sendet. Die Stärke des Präparates wird genügend klein gehalten, um die α-Strahlen pro Expansion auf der photographischen Platte direkt zählen zu können. Zwei unabhängige Eichungen ergaben übereinstimmend, daß das mit 1 mg Ra-äquivalent Th C'' im Gleichgewicht stehende Th C' 1330 normale α-Strahlen pro Expansion in die Wilsonkammer schickt. Es wären somit pro mg Th C'' 0,266 α-Strahlen von 11,5 cm und 0,093 von 9,5 cm Reichweite zu erwarten, wenn diese Strahlen wirklich vom Th C'' ausgesandt werden.

Resultate. Durch visuelle Beobachtung wurde zunächst die Frage bezüglich der 11,5 cm-α-Strahlen geklärt. Dies ist nämlich bei der verwendeten Wilsonapparatur, deren Kammer einen Durchmesser von 11 cm hatte, leicht möglich. Wenn man Kohlendioxydfüllung verwendet und die Expansion von Atmosphärendruck ausgehen läßt, so durchsetzen die 11,5 cm-α-Strahlen die Kammer gerade vollständig, während die normalen 8,6 cm-α-Strahlen etwa 1,5 bis 2,5 cm vom Rand aufhören. Durch Diaphragmen werden dabei natürlich die zu stark seitlich verlaufenden α-Strahlen abgeblendet. Mit zehn verschiedenen Th C''-Präparaten wurden

* L. Meitner und K. Freitag, ZS. f. Phys. 37, 481, 1926.

279 Expansionen beobachtet. Im ganzen waren 95 α-Strahlen sichtbar, von denen 94 Reichweiten hatten, die ungefähr den normalen Th C'-α-Strahlen entsprachen (herrührend von Spuren von Verunreinigungen). Einer der α-Strahlen hatte eine etwas größere Reichweite; er schien aber nicht von der Quelle zu kommen (radioaktive Verunreinigung durch Emanation?). Die Stärke der Th C''-Präparate wurde nach Beendigung der Wilsonaufnahmen bestimmt und aus der bekannten Halbwertszeit die Menge Th C'' berechnet, welche zur Zeit der verschiedenen Beobachtungen vorhanden war. Durch Addition der allen Expansionen entsprechenden Aktivitäten ergab sich die Gesamtmenge Th C'' zu 93,7 mg Ra-äquivalent. Aus der Eichung folgt daher, daß man im ganzen etwa 26 Strahlen von 11,5 cm hätte sehen müssen, wenn diese Strahlen wirklich vom Th C'' ausgesandt würden. Da aber höchstens einer, wahrscheinlich aber gar keiner beobachtet wurde, läßt sich der Schluß ziehen, daß die 11,5 cm-α-Strahlen sicher nicht vom Th C'' ausgesandt werden.

Um auch die zweite Gruppe der weitreichenden α-Strahlen, nämlich diejenige von 9,5 cm Reichweite, zu prüfen, mußte man photographische Registrierung anwenden, da, infolge der natürlichen Reichweitenschwankungen, visuell die 8,6 cm- und die 9,5 cm-α-Strahlen nicht mit Sicherheit auseinandergehalten werden können. Es wurden daher in weiteren 20 Meßserien im ganzen 378 Aufnahmen gemacht. Zur genauen Ausmessung der Reichweiten wurde dabei zu den Th C''-Präparaten etwas Ra C gegeben, so daß auf jeder Platte eine größere Anzahl normaler Ra C'-α-Strahlen ($R = 6{,}96$ cm) sichtbar waren, welche dann zur Eichung für die Ausmessung der Reichweiten dienten, die größer als 7 cm waren und deren im ganzen 314 beobachtet wurden. Diese relativ große Zahl (etwa 0,24 % der Th C''-Gleichgewichtsmenge) erklärt sich durch etwas stärkere Verunreinigung des Th C'' als in den ersten visuellen Versuchen; sie war bedingt durch den Umstand, daß der Präparatenträger nicht nach jeder Meßserie gereinigt wurde, um die Ra C-Infektion zur Eichung nicht jedesmal erneuern zu müssen.

Tabelle 1.

Reichweiten-intervall	Zahl der α-Teilchen	Reichweiten-intervall	Zahl der α-Teilchen
7,45—7,54	1	8,15—8,24	45
7,55—7,64	1	8,25—8,34	62
7,65—7,74	2	8,35—8,44	66
7,75—7,84	4	8,45—8,54	56
7,85—7,94	5	8,55—8,64	27
7,95—8,04	12	8,65—8,74	6
8,05—8,14	27	8,75—8,84	0

Die Resultate der Messungen sind in vorstehender Tabelle niedergelegt, sowie auch in einer „Reichweitenkurve" graphisch dargestellt.

Man sieht aus Tabelle und Figur (aus welcher sich übrigens die „maximale" Reichweite der Th C'-α-Strahlen zu 8,64 cm ergibt, was mit anderweitigen Messungen gut übereinstimmt), daß kein einziger α-Strahl mit einer Reichweite größer als 8,75 cm auftritt. Da die Stärke der

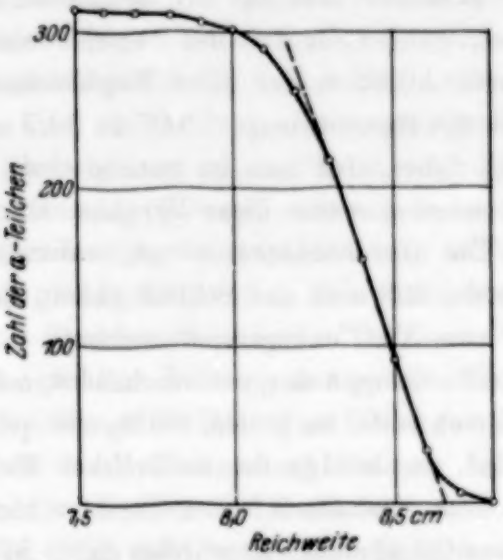


Fig. 1. Zahl der α-Teilchen in Funktion der Reichweite.

Th C''-Präparate für alle Aufnahmen zusammengerechnet 98,7 mg Ra-äquivalent betrug, so hätten etwa neun 9,5 cm-α-Teilchen auftreten müssen, wenn diese Strahlen wirklich vom Th C'' ausgesandt würden.

Es ist somit definitiv gezeigt, daß Th C'' weder die 11,5 cm- noch die 9,5 cm-α-Strahlen aussendet, sondern daß dieselben ihren Ursprung beim Th C oder beim Th C' haben müssen.

Es sei mir gestattet, Frl. Prof. L. Meitner für die Anregung zu dieser Arbeit und ihr stetes Interesse an derselben auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Rostock.)

Über die Banden des Lithiumhydrids und Lithiums.

Von **W. Weizel** in Rostock.

(Eingegangen am 22. Januar 1930.)

Der obere Term der Lithiumhydridbanden Nakamuras wird als $p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term gedeutet. Bemerkenswerte Anomalien des Terms finden ihre Erklärung durch die l-Entkopplung.

Kürzlich hat G. Nakamura* eine sehr schöne Analyse eines ausgedehnten Bandenspektrums des Lithiumhydrids LiH gegeben. Da das Spektrum teilweise auch in Absorption erscheint, ist der untere Term der Grundterm des LiH, den man als $(1s\sigma)^2\,(2s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$-Term zu bezeichnen hat. Nach Nakamuras Analyse ist der obere Term ebenfalls ein ${}^1\Sigma$-Term.

Dieser obere Term zeigt einige auffallende Eigenschaften, für die ich in dieser Arbeit eine Erklärung geben möchte. Die Tabelle gibt die Differenzen der Rotationsterme mit gerader Rotationsquantenzahl des oberen Zustandes an, nämlich die Werte $F(J+2)-F(J)$ in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J und der Schwingungsquantenzahl v. Sie ist ein Auszug aus einer von Nakamura angegebenen Tabelle.

Werte $F(J+2)-F(J)$.

J	$v=1$	$v=2$	$v=4$	$v=6$	$v=12$	$v=16$
0	16,6	17,6	17,6	16,7	15,9	
2	40,8	40,1	40,7	40,3	37,2	33,6
4	61,6	63,2	63,1	62,5	58,6	53,3
6	84,4	85,0	85,5	84,7	79,6	74,2
8	104,2	105,1	106,9	106,3	99,7	92,0
10	124,3	126,0	127,6	126,5	118,8	111,1
12		145,1	147,2	147,3	138,2	129,1
14		162,0	165,5	166,0	155,6	
16		178,8	182,7		172,0	
	431,9	437,0	441,4	437,0	409,8	

In der letzten Zeile habe ich die Differenz $F(12)-F(0)$ angegeben, die man durch Aufsummieren der ersten sechs Termdifferenzen erhält.

Man sieht, daß die Termdifferenzen zunächst mit v anwachsen, bei etwa $v=5$ ein Maximum erreichen, um dann monoton abzufallen. Gewöhnlich fallen die Termdifferenzen von Anfang an mit v ab, ihre Rückläufigkeit bei LiH ist zunächst eine befremdende Erscheinung.

Stellt man die Termdifferenzen durch genäherte Termformeln dar, so hat man

$$F(J+2)-F(J)=4BJ+6B,$$

* G. Nakamura, ZS. f. Phys. **59**, 218, 1930.

wobei

$$B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}.$$

Indem Nakamura diese Formel anwendet, gelangt er zu dem Ergebnis, daß die B-Werte zunächst mit v wachsen, um dann abzunehmen, und daß mit zunehmender Schwingung die Trägheitsmomente I und die zu diesen gehörigen Kernabstände zuerst kleiner werden, um nach Durchlaufen eines Minimums in normaler Weise anzuwachsen.

Die Rückläufigkeit der Trägheitsmomente ist ein so unerwartetes Ergebnis, daß man den Versuch machen muß, die Rückläufigkeit der Termdifferenzen zu erklären, ohne eine Rückläufigkeit der Trägheitsmomente anzunehmen. In diesem Zusammenhang sei daran erinnert, daß rückläufige Termdifferenzen (gemeint ist Anwachsen der Termdifferenzen mit der Schwingung) auch bei dem $3x \equiv 1s\sigma\, 3d\pi\ ^1\Pi$-Term und dem $3\varepsilon = 1s\sigma\, 3d\sigma\ ^1\Sigma$-Term des Wasserstoffs† beobachtet wurden. Dort ist das anormale Verhalten der Terme aber so in die Augen springend, daß ich†† das Anwachsen der Termdifferenzen ohne Schwierigkeit als Einfluß der l-Entkopplung des Leuchtelektrons deuten konnte.

In der Tat wird man bei LiH bei vorkommenden Termunregelmäßigkeiten immer an die l-Entkopplung zu denken haben. Lithiumwasserstoff gehört zu den typisch „leichten Molekülen", und für diese ist stets große l-Entkopplung zu erwarten†††, wenn überhaupt ein entkopplungfähiges $p\sigma$- oder $d\sigma$, $d\pi$ ....-Elektron vorhanden ist.

Wir machen jetzt die Annahme, daß das Leuchtelektron beim oberen Term der Lithiumhydridbanden ein $p\sigma$-Elektron sein möge. Bei einem solchen kann bei völliger Entkopplung (große J) die Komponente ϱ von l nach der Rotation entweder $+1$ oder -1 werden. In unserem Falle wollen wir annehmen, daß ϱ nach $+1$ strebt. Ist die Entkopplung bei den beobachtbaren Rotationstermen noch mäßig, so lassen diese sich noch immer genähert durch eine Formel $F(J) = B^*(J + \frac{1}{2})^2$ darstellen, nur mit dem Unterschied, daß B^* nicht mehr gleich $\frac{h^2}{8\pi^2 I}$ ist. Die B^*-Werte sind für positive ϱ kleiner als die wahren B-Werte.

An He_2 konnte ich gemeinsam mit E. Pestel†††† zeigen, daß die Stärke der Entkopplung bei zunehmender Schwingung zurückgeht. Dies ist auch theoretisch verständlich, da die Quantenzahl l des Elektrons bei

† O. W. Richardson und P. M. Davidson, Proc. Roy. Soc. (A) **123**, 60, 1929.
†† W. Weizel, ZS. f. Phys. **55**, 489, 1929.
††† Derselbe, ebenda **56**, 727, 1929.
†††† W. Weizel und E. Pestel, ebenda **56**, 208, 1929.

zunehmender Schwingung weniger definiert† wird und damit auch die an sie geknüpfte Entkopplung verwäscht. Die Folge davon ist, daß die B^*-Werte für kleine v stark, für große v weniger vermindert sind, so daß sie zuerst mit v anwachsen, um später wieder abzusinken.

Um meiner Auffassung, daß durch die Entkopplung eines $p\sigma$-Elektrons die Rückläufigkeit der Termdifferenzen verursacht wird, eine weitere Stütze zu geben, habe ich geprüft, ob die Rotationsterme für $v = 2$ sich durch die gewöhnliche Rotationstermformel darstellen lassen.

Die Abweichungen vom normalen Termverlauf sind nicht sehr groß, da sich die Terme angenähert durch eine quadratische Formel darstellen lassen. Da der Term ein Σ-Term ist, ist eine l-Aufspaltung nicht zu erwarten, an der die Stärke der Entkopplung abgelesen werden könnte. Man muß also schon zu genaueren Darstellungen der Rotationsterme greifen, um die l-Entkopplung sicherzustellen.

Nach Kratzer sind die Rotationsterme gegeben durch

$$F(J) = B_v\left(J+\frac{1}{2}\right)^2 - \frac{4B_0^3}{\nu_0^2}\left(J+\frac{1}{2}\right)^4.$$

B_v bedeutet $\frac{h^2}{8\pi^2 I_v}$, wobei I_v das mittlere Trägheitsmoment im v-ten Schwingungszustand ist. B_0 hat die entspechende Bedeutung für $v = 0$. ν_0 ist die Schwingungsgrundfrequenz. Da $\frac{4B_0^3}{\nu_0^2}\left(J+\frac{1}{2}\right)^4$ nur ein Korrektionsglied ist, genügt es, einen nicht ganz genauen Wert für B_0 einzusetzen. $B_0 \approx 2{,}94$.

Wendet man jetzt die Formel bei $v = 2$ für $J = 0$, $J = 12$ und $J = 18$ an, so ist

$$F(0) = \frac{B_v}{4} - \frac{4B_0^3}{\nu_0^2}\cdot\frac{1}{16},$$

$$F(12) = \frac{B_v}{4}\cdot 25^2 - \frac{4B_0^3}{\nu_0^2}\,\frac{25^4}{16},$$

$$F(18) = \frac{B_v}{4}\,37^2 - \frac{4B_0^3}{\nu_0^2}\,\frac{37^4}{16}.$$

Hieraus läßt sich ν_0 berechnen, und es ergibt sich ein Wert $428\,\mathrm{cm}^{-1}$. Nakamura findet aber direkt aus der Beobachtung $\nu_0 = 296{,}8\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Die Terme gehorchen also nicht der gewöhnlichen Rotationstermformel. Dies ist ein Hinweis auf die vorhandene l-Entkopplung.

† W. Weizel, ZS. f. Phys. **59**, 320, 1929.

Wir deuten also den oberen Term, wegen Vorhandensein der l-Entkopplung, als einen $(1s\sigma)^2 \ldots p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term. Die Natur des dritten Elektrons ist bisher noch ungeklärt. Es ist vielleicht ein $2s\sigma$-Elektron.

In guter Übereinstimmung mit der Deutung des oberen Terms durch ein $p\sigma$-Elektron ist der sehr große Kernabstand dieses Terms und das kleine Schwingungsquant.

Schließlich sei noch angeführt, daß es ja auch der schon von Hund* ausgesprochenen theoretischen Erwartung entspricht, daß die Hauptkombination des LiH eine $p\sigma\,{}^1\Sigma \to s\sigma\,{}^1\Sigma$-Kombination ist. Diese Erwartung läßt sich also aus dem empirischen Material vollauf bestätigen.

Eine Bemerkung noch zu den von K. Wurm** untersuchten Spektren von Li_2. Wurm findet einen ${}^1\Sigma$-Term als Grundterm, und als mit diesem kombinierende obere Terme einen tiefer gelegenen ${}^1\Sigma$- und einen höher gelegenen ${}^1\Pi$-Term. Aus Wurms Analyse kann unter Berücksichtigung des Intensitätswechsels über diese Resultate hinaus entnommen werden, daß der Grundterm ein gerader ${}^1\Sigma$-Term ist, der höhere ${}^1\Sigma$-Term dagegen ein ungerader Σ-Term. Dies führt ganz zwanglos zur Deutung des Grundterms als $(1s\sigma)^2(2p\sigma)^2(2s\sigma)^2\,{}^1\Sigma$, wie von Hund* vorausgesagt, des höheren ${}^1\Sigma$-Terms als $(1s\sigma)^2(2p\sigma)^2\,2s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term und des Π-Terms als $(1s\sigma)^2(2p\sigma)^2\,2s\sigma\,3p\pi\,{}^1\Pi$-Term.

Daß bei der Dissoziation aus dem $3p\sigma$-Elektron ein $2p$-Elektron (nach Wurms Angaben) wird, muß folgendermaßen verstanden werden: Bei völliger Unabhängigkeit der Elektronen voneinander und adiabatischer Trennung würde aus dem $(1s\sigma)^2(2p\sigma)^2\,2s\sigma\,3p\sigma\,{}^1\Sigma$-Term ein $1s^2\,2s^2$ Li^--Ion und ein $1s^2$ L^+-Ion entstehen. Die zu diesen Ionen gehörigen Terme liegen aber bei weiten Kernen sehr hoch und schneiden beim Auseinanderziehen den $(1s\sigma)^2(2p\sigma)^2\,2s\sigma\,4f\sigma\,{}^1\Sigma$-Term, der bei adiabatischer Trennung in $1s^2\,2s\,{}^2S$ und $1s^2\,2p\,{}^2P$ übergeht. Bei großer Schwingungsenergie unterscheiden sich aber $3p\sigma$- und $4f\sigma$-Elektronen nicht, und die Überschneidung wird vermieden***.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. Joos, der mir die auffallenden Eigenschaften der Lithiumhydridterme schon vor deren Veröffentlichung mitteilte und so die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

---

* F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 779, 1928.

** K. Wurm, ebenda **58**, 562, 1929; **59**, 35, 1929.

*** W. Weizel, ebenda **59**, 320, 1929.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Über neue schwache Linien in der K-Serie der Elemente V bis Y.

Von **H. Beuthe** in Berlin-Charlottenburg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930.)

In der K-Serie der Elemente V bis Y werden zwei bisher unbekannte Linien beobachtet, von denen die eine bei den Elementen Ni bis V kurzwelliger als die zugehörige Absorptionsgrenze liegt. Die λ-Werte dieser Linien sind dann abhängig von der Art der chemischen Bindung. Wie gezeigt wird, lassen sich diese und alle übrigen „verbotenen" Linien des Röntgenspektrums als Summe oder Differenz zweier bekannter Linien auffassen, z. B. die beiden beobachteten K-Linien als $K\alpha_1 + L\alpha_1$ bzw. $K\alpha_1 + Ll$. Hieraus wird die Annahme abgeleitet, daß das Auftreten dieser Linien an das Fehlen von zwei und mehreren Elektronen in verschiedenen Niveaus desselben Atoms geknüpft ist.

Zahlreiche röntgenspektroskopische Arbeiten in den letzten Jahren haben die alte Auffassung von der Unabhängigkeit des Röntgenspektrums von der chemischen Bindung widerlegt. Hauptsächlich waren die K-Absorptionskanten der leichten Elemente Gegenstand vieler Untersuchungen; war doch hierbei am ehesten der Einfluß der chemischen Bindung, bestehend in einer kleinen Verschiebung oder Aufspaltung der K-Absorptionskanten, zu erwarten. In der Tat fand Bergengreen* das erste Anzeichen einer Kantenverschiebung beim Phosphor. Eingehende Untersuchungen von A. E. Lindh**, Coster*** u. a. haben diesen Effekt nicht nur bei den leichten Elementen P, S und Cl, sondern auch bei den schweren V, Cr, Mn und Fe bestätigt. Selbst bei den L-Absorptionskanten von J, Sn und Sb konnte der Einfluß der chemischen Bindung festgestellt werden.

Obwohl diese experimentellen Untersuchungen schon umfangreiches Tatsachenmaterial gebracht haben, ist es bisher nicht gelungen, eine umfassende theoretische Deutung aller dieser Arbeiten zu finden. Dies mag hauptsächlich daran liegen, daß es sich hierbei nicht um einen, sondern um mehrere Effekte handelt, die sich wahrscheinlich noch teilweise überlagern.

Nach den meisten Erklärungsversuchen (Wertigkeitstheorie, Ionisationstheorie, Annahme von virtuellen optischen Bahnen, Gittertheorie)

---

* J. Bergengreen, ZS. f. Phys. **3**, 247, 1920.
** A. E. Lindh, ebenda **31**, 210, 1925.
*** D. Coster, ebenda **25**, 83, 1924.

dürfen die Kantenverschiebungen nur einige Volt betragen und in keinem Falle die Ionisationsenergie des betreffenden Atoms überschreiten. Es sind aber Kantenverschiebungen weit über diesen Grenzwert hinaus gefunden worden. Es sei nur an den besonders auffälligen Befund von H. Th. Meyer* erinnert, der an der Br-K-Kante Nebenkanten bis zu einer Entfernung von 240 Volt von der Hauptkante beobachtet hat, und zwar nur bei den Alkalibromaten, bei den Bromiden aber nicht. Derselbe Effekt** wurde vom Verfasser auch bei As und Se festgestellt. Hier und auch bei der Untersuchung der Fe-Kante durch Lindsay und Voorhees*** handelt es sich offenbar um einen ganz anderen Einfluß der chemischen Bindung auf die Lage der Absorptionsgrenzen.

Kürzlich hat B. B. Ray**** eine Hypothese zur Klärung dieses Effektes aufgestellt, die zahlenmäßig eine große Anzahl der experimentell gefundenen Nebenkanten richtig wiedergibt, wenn sie auch zur vollständigen Deutung dieses Effektes nicht ausreicht. Er geht von der Annahme aus, daß ein einzelnes Strahlungsquant gleichzeitig von zwei oder mehreren Elektronen absorbiert werden kann, die verschiedenen Energieniveaus ein und desselben Atoms angehören. Danach kann man sich die Nebenkanten, z. B. die von H. Th. Meyer am Br gefundenen K_1, K_2, K_3 formal folgendermaßen zusammengesetzt denken†:

$$K_1 = K + M_{33,32},$$
$$K_2 = K + M_{22,21},$$
$$K_3 = K + M_{11}.$$

Hierbei bedeutet K bzw. M die Energie, die nötig ist, um ein Elektron aus dem K-Ring bzw. M-Ring ins Unendliche zu befördern. Obwohl die Ausmessung der von Meyer veröffentlichten Photometerkurven nur ganz roh durchgeführt werden konnte, geben doch die Gleichungen die Meyerschen Versuchsergebnisse gut wieder, und man kann deshalb auch diese Arbeit als eine weitere Bestätigung der Rayschen Hypothese auffassen.

Interessant ist eine Folgerung, die sich hieraus ableiten läßt: es muß nämlich der analoge Effekt auch bei der Emission von Röntgenlinien

---

* H. Th. Meyer, Wiss. Veröff. Siemens-Konzern **7** [2], 101, 1929.

** Anmerkung bei der Korrektur. H. Th. Meyer hat inzwischen seine Untersuchungen über die Nebenkanten auf andere Elemente ausgedehnt, und zwar, wie aus seinem kurzen Bericht in den Naturwissenschaften 1930, S. 34 zu ersehen ist, mit demselben Resultat wie der Verfasser.

*** Lindsay und Voorhees, Phys. Rev. **31**, 306, 1928.

**** B. B. Ray, ZS. f. Phys. **55**, 119, 1929.

† Vom Verfasser aus den Meyerschen Versuchsergebnissen berechnet.

eine Rolle spielen. Bevor ich aber auf die Einzelheiten dieser Erscheinung zu sprechen komme, möchte ich auf die Messungen in der K-Serie verschiedener Elemente näher eingehen, die zu einer ähnlichen Annahme wie die von Ray geführt hatten.

Experimentelle Ergebnisse.

1. βy-Linie. Auf sehr kräftigen Aufnahmen der K-Serie der Elemente Ga, Ge, As wurde beobachtet, daß zwischen β_1 und β_2 eine neue schwache Linie auftaucht. In Fig. 1 sind diese Aufnahmen vergrößert wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß diese Linie mit fallender Atomnummer näher an die β_2-Linie heranrückt; bei Ga liegt sie schon so nahe an β_2, daß die beiden Linien in der Figur kaum voneinander unterschieden werden können. Auf der Originalplatte sind sie deutlich getrennt sichtbar. Aus der Verschiebung dieser Linie nach β_2 hin war ihr Auftreten kurzwellig von β_2 bei den leichteren Elementen Ni, Co, Fe usw. zu erwarten. Auf besonders kräftig exponierten Aufnahmen wurde sie sowohl bei den Elementen Y bis Zn langwellig von β_2, als auch von Co bis V kurzwellig von β_2 nachgewiesen. Bezeichnet sei diese Linie mit βy. Im Falle ihrer Aufspaltung in zwei Komponenten ist die langwelligere mit βy_1, die andere mit βy_2 bezeichnet. Die Auswertung der Platten ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

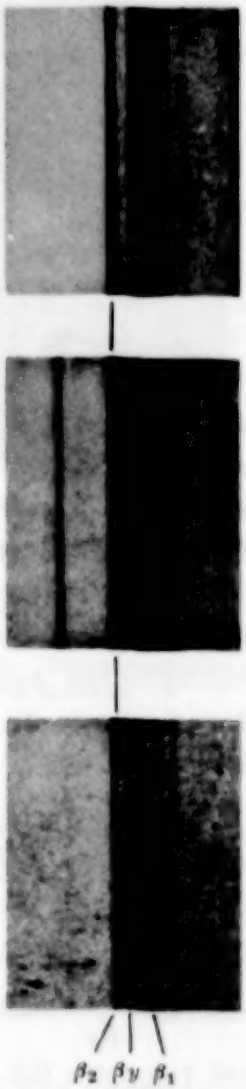


Fig. 1.
Die Figur gibt Teile der K-Spektren der Elemente Ga, Ge und As in etwa 5,5-facher Vergrößerung wieder. Zwischen $K\beta_1$ und $K\beta_2$ ist deutlich die schwache βy-Linie erkennbar.

Sie geschah in derselben Weise wie in einer früheren Arbeit des Verfassers* eingehend berichtet wurde. Die λ-Werte für die Bezugslinien, die in der letzten Spalte der Tabelle eingetragen sind, wurden den neuesten Präzisionsmessungen aus dem Siegbahnschen Laboratorium entnommen. Auf einigen Aufnahmen von Elementen mit höherer

* H. Beuthe, ZS. f. Phys. **46**, 873, 1928.

Tabelle 1.

Emittierende Substanz	Linie	Mittlerer Abstand von der Bezugslinie mm	Dispersion X-E./mm	λ der βy-Linie X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	Bezugslinie	λ der Bezugslinie X-E.
V . . .	V βy	0,45	17,28	2256,8	403,80	20,095	V β_2	2264,6
Cr . . .	Cr βy	0,34	17,42	2061,1	442,13	21,027	Cr β_2	2067,0
Mn . . .	Mn βy_1	0,16	17,78	1890,4	482,06	21,956	Mn β_2	1893,2
Mn . . .	Mn βy_2	0,41	17,78	1885,8	483,23	21,983	Mn β_2	1893,2
Fe . . .	Fe βy	0,16	17,91	1737,7	524,41	22,900	Fe β_2	1740,6
Co . . .	Co βy	0,11	17,97	1603,4	568,34	23,840	Co β_2	1605,4
Zn . . .	Zn βy	0,11	16,43	1281,9	710,87	26,662	Zn β_2 II	2562,14
Ga . . .	Ga β_1	2,00	18,30	1205,4$_3$	756,00	27,496	W β_2	1242,03
Ga . .	Ga βy	0,52	18,30	1195,9	762,18	27,607	Ga β_1	1205,43
Ga . . .	Ga β_2	0,63	18,30	1193,8	763,34	27,629	Ga β_1	1205,43
Ge . . .	Ge βy	0,15	18,39	1117,4	815,54	28,557	Ge β_2	1114,62
As . . .	As βy	0,21	18,29	1046,6	870,70	29,508	As β_2	1042,81
Se . . .	Se βy	0,24	18,43	982,3	927,70	30,459	Se β_2	977,91
Ag Br . .	Br βy	0,28	18,20	923,6	986,66	31,411	Br β_2	918,53
Rb Cl . .	Rb βy	0,31	18,06	820,4	1110,8	33,328	Rb β_2	814,76
Sr CO_3 .	Sr βy	0,34	17,99	775,3	1175,4	34,284	Sr β_2	769,21
Y_2O_3 . .	Y βy	0,34	17,90	733,2	1242,9	35,255	Y β_2	727,13

Ordnungszahl als Y war zwar manchmal eine äußerst schwache Andeutung von βy noch zu erkennen, aber nicht mehr meßbar. Ebenso waren von den leichten Elementen Ti, Sc usw. keine kräftigen Aufnahmen wegen der starken Absorption der Strahlung in Luft zu erhalten. Bei Cu fällt wahrscheinlich βy genau mit der β_2-Linie zusammen, bei Ni liegt sie so nahe an β_2, daß eine Trennung mit dem zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht mehr möglich war. Von dem Element Ga sind außer βy noch die β_1- und β_2-Linien (Genauigkeit $\pm$ 0,1 X-E.) ausgemessen worden.

In Anbetracht der geringen Intensität der βy-Linie ist die Genauigkeit ihrer λ-Werte nicht sehr groß und schwankt je nach Verwaschenheit und Intensität zwischen $\pm$ 0,1 und $\pm$ 0,3 X-E. Die Intensität der βy-Linie wurde nicht gemessen, wohl aber ließ sich das Intensitätsverhältnis $\frac{\beta y}{\beta_2}$ leicht abschätzen. Bei Ga erreicht es einen maximalen Wert von etwa 0,3 und fällt nach Elementen mit größerer und kleinerer Ordnungszahl zu ziemlich stark ab.

Die Breite der Linie ist ziemlich großen Schwankungen unterworfen; ...nchen Elementen erscheint sie nur wenig unschärfer als die β_2-Linie, ...en, z. B. bei Br, Rb, Sr, Y, Cr, ist sie mehr als doppelt so

breit. Irgendeine ausgeprägte Abhängigkeit der Linienschärfe von der Ordnungszahl konnte aber nicht festgestellt werden.

Auffällig ist beim Mangan die Aufspaltung der βy-Linie in zwei Komponenten, die eine schwache Aufhellung, vielleicht eine weiße Absorptionslinie, begrenzen. Es ist aber möglich, daß diese Absorptionslinie durch die Filterung der Strahlung innerhalb des Brennflecks entstanden ist. Überhaupt ist bei allen diesen Aufnahmen darauf zu achten, daß diese Filterung nach Möglichkeit vermieden wird; sonst gibt es den bisher unbekannten Effekt, daß diese Linie, von ihrem eigenen Strahler absorbiert, verschwindet. Ein Beispiel hierfür gibt Fig. 2 wieder.

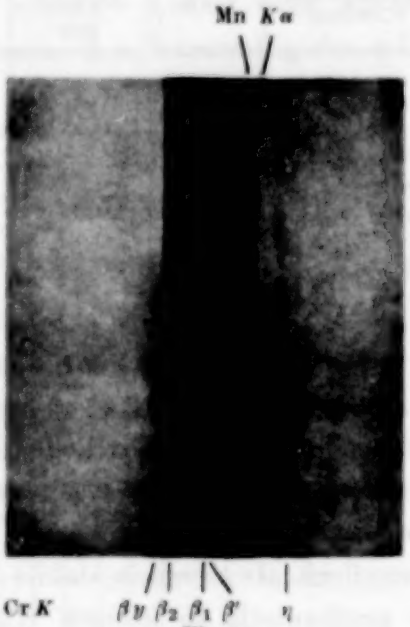


Fig. 2.
Die $K\beta$-Gruppe des Chroms ist hier um Faktor 4,6 vergrößert wiedergegeben. Im unteren ungefilterten Teile des Spektrums ist kurzwellig der Absorptionskante die βy-Linie sichtbar.

Die Aufnahme zeigt neben den $K\alpha$-Linien des Mangans die β-Gruppe der K-Serie von metallischem Chrom. Der obere Teil des Spektrums ist mit demselben Chrom, das auf die Kupferantikathode des Röntgenrohres aufgetragen ist, gefiltert, der untere ist ungefiltert. Man erkennt unten kurzwellig (links) der Cr β_2-Linie die sehr schwache Linie βy, die im gefilterten Teil des Spektrums fehlt.

Daß die βy-Linie durch dieselbe Substanz, von der sie ausgeht, im Brennfleck der Antikathode stark absorbiert werden kann, ist vielleicht der Grund, weshalb sie so lange unbeobachtet blieb.

Um zu entscheiden, ob βy eine Funkenlinie ist oder nicht, wurde die Spannung am Röntgenrohr während einer Cr-Aufnahme von der normalen Betriebsspannung von 35 kV auf 8 $kV_{eff.}$ vermindert. Die Intensität der Linie relativ zu β_2 blieb aber auch bei dieser Spannung unverändert. Mithin kommt eine Deutung der βy-Linie als Funkenlinie nicht in Betracht.

2. Abhängigkeit der βy-Linie von der Art der chemischen Bindung eines Elements. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, liegen die βy-Linien der Elemente Co bis V kurzwelliger als die zugehörigen K-Absorptionskanten. Auf Grund dieser Tatsache wurde die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß die λ-Werte der βy-Linien dieser Elemente von

der Art der chemischen Bindung abhängig sein könnten. In der Tat wurde bei V, Cr und Mn teils eine Verschiebung, teils eine Aufspaltung der βy-Linie beobachtet, je nach der Art der chemischen Bindung des als Strahler benutzten Elements. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Emittierende Substanz	Linie	Mittlerer Abstand mm	X-E./mm	λ der βy-Linie X-E.	$\frac{r}{R}$	Bezugslinie	λ der Bezugslinie
V_2O_4 . . .	$V\,\beta y_1$	0,31	17,15	2259,3		$V\,\beta_2$	2264,6
V_2O_4 . . .	$V\,\beta y_2$	0,51	17,15	2255,9		$V\,\beta_2$	2264,6
V_2O_5 . . .	wie V_2O_4						
Cr_2O_3 . . .	$Cr\,\beta y_1$	0,23	17,40	2063,0		$Cr\,\beta_2$	2067,0
Cr_2O_3 . . .	$Cr\,\beta y_2$	0,34	17,40	2061,1		$Cr\,\beta_2$	2067,0
MnO . . .	$Mn\,\beta y$	0,43	17,70	1885,7		$Mn\,\beta_2$	1893,2
MnS . . .	$Mn\,\beta y$	0,36	17,70	1886,8		$Mn\,\beta_2$	1893,2
MnO_2 . . .	wie Mn met.						

Für die Untersuchung dieses Effektes kamen nur die wenigen in der 1. Spalte der Tabelle 2 angegebenen Verbindungen in Frage, da die meisten auf der Antikathode des Röntgenrohres während der Belastung in unkontrollierbarer Weise zerstört oder reduziert wurden. Nur die Sulfide und Oxyde erwiesen sich auch während des Elektronenbombardements im Brennfleck als ziemlich stabile Verbindungen. Nach der Belastung waren sie größtenteils zu kleinen Kügelchen von nichtmetallischem Charakter zusammengeschmolzen.

Um einen besseren Überblick über die Lage der βy-Linien zu ermöglichen, ist die Wellenlängendifferenz $\beta y - \beta_2$* (in X-E.) in Abhängigkeit von der Ordnungszahl in Kurvenform (Fig. 3) dargestellt.

Von dem Element Y ab scheint die Differenz $\beta_2 - \beta y$ einen konstanten Wert beizubehalten, so daß es möglich ist, die λ-Werte von βy auch für die schwereren Elemente in einfacher Weise zu extrapolieren. Auffallend an dieser Kurve ist die Sonderstellung des Mangans. Während alle übrigen untersuchten Elemente in metallischer Form nur eine βy-Linie strahlen, sind beim metallischen Mangan zwei zu beobachten. Umgekehrt wieder findet sich bei den Manganverbindungen MnS und MnO nur eine βy-Linie, während die Oxyde des Chroms und Vanadins zwei βy-Linien emittieren.

3. η-Linie. Auf einer großen Anzahl Aufnahmen der K-Serie verschiedener Elemente wurden außer den schon bekannten Linien noch einige

* In Fig. 3 heißt es statt $\beta_2 - \beta y$ umgekehrt $\beta y - \beta_2$.

andere beobachtet. Besonders eine breite verwaschene Linie zwischen der α- und β-Gruppe in der K-Serie trat teilweise sehr deutlich hervor. Ihre Bezeichnung sei η, als Analogon zu der verwaschenen η-Linie der L-Serie. Merkwürdigerweise ist diese $K\eta$-Linie (Fig.2) auf ihrer kurzwelligen Seite stets von einer schwachen Aufhellung begrenzt. Auf einigen Aufnahmen ist diese Aufhellung auf einen kleinen Wellenlängenbereich beschränkt, so daß man sie als eine helle Absorptionslinie (wie bei den L-Kanten der seltenen Erden) ansprechen könnte. Auf anderen wiederum hat man den Eindruck einer normalen Kante; d. h. kurzwellig der η-Linie

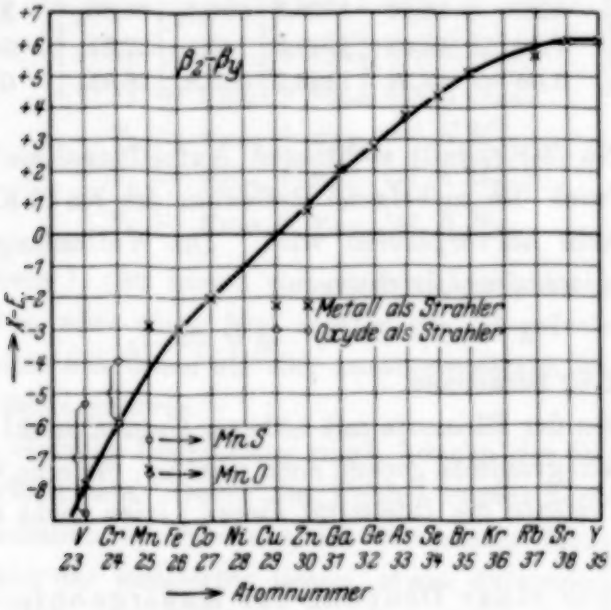


Fig. 3.

ist der kontinuierliche Grund des Spektrums aufgehellt. Diese beiden Grenzfälle scheinen ineinander überzugehen, beim Ge und Ga ist deutlich eine helle Linie, beim Cr und Mn eine Kante zu beobachten. Von einer Ausmessung der Kanten wurde wegen ihrer Unschärfe abgesehen, die η-Linien aber wurden relativ zu bekannten Bezugslinien ausgemessen. Die Meßergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Die Genauigkeit der Messungen beträgt etwa $\pm$ 0,2 X-E. Die Intensität und Breite der η-Linie nimmt mit steigender Ordnungszahl ab; beim Vanadin wird das Intensitätsverhältnis η/β_2 auf etwa 0,1 geschätzt. Die η-Linie des Mangans kollidiert wahrscheinlich mit Fe $K\alpha$, und da kein Mangan mit weniger als 0,01 % Fe zu beschaffen war, konnte diese Linie nicht ausgemssen werden. Die η-Linie des Eisens fällt mit der auf jeder Spektral-

Tabelle 3.

Linie	Mittlerer Abstand von der Bezugslinie mm	X-E./mm	λ der η-Linie X-E.	$\frac{\nu}{R}$	$\sqrt{\frac{\nu}{R}}$	Bezugslinie	λ der Bezugslinie X-E.
V η	2,79	17,22	2312,7	$394{,}0_3$	$19{,}85_0$	V β_2	2264,6
Cr η	0,82	17,43	2111,6	$431{,}5_6$	$20{,}77_4$	Mn α_1	2097,32
Fe η	0	—	1779,7	$512{,}0_4$	$22{,}62_8$	Aufhellungslinie	1779,7
Co η	0,71	18,22	1641,7	$555{,}0_9$	$23{,}56_0$	Ni α_1	1654,6
Ni η	1,00	18,10	1519,2	$599{,}8_5$	$24{,}49_2$	Cu α_1	1537,3
Cu η	0,60	18,04	1407,3	$647{,}5_5$	$25{,}44_7$	W η	1418,1
Zn η	0,89	18,12	1308,7	$696{,}3_2$	$26{,}38_8$	Zn β_1	1292,6
Ga η	0,86	18,42	1221,3	$746{,}1_2$	$27{,}31_6$	Ga β_1	1205,4
Ge η	1,04	18,39	1133,7	$803{,}8_0$	$28{,}35_2$	Ge β_2	1114,6

aufnahme (mit Na Cl-Kristall) sichtbaren Aufhellungslinie * $\operatorname{tg}\vartheta = {}^1/_3$ zusammen, die durch die mehrfache Reflexion des Na Cl-Kristalls unter bestimmten Winkeln hervorgerufen wird. Die Wellenlänge von Fe $K\eta$ läßt sich demnach aus den Gleichungen:

$$\lambda = 2d \sin\vartheta, \quad \operatorname{tg}\vartheta = {}^1/_3$$

zu $\lambda = 1779{,}7$ X-E. berechnen.

Die $K\eta$-Linien der Elemente mit höherer Ordnungszahl als Ge waren auf einzelnen Spektrogrammen gerade noch sichtbar, für eine Wellenlängenbestimmung aber reichte die Intensität dieser Linien nicht aus.

Versuch einer Deutung der Meßergebnisse.

Wie schon erwähnt, geht B. B. Ray bei der Deutung der Nebenkanten von der Annahme aus, daß ein einzelnes Lichtquant von zwei oder mehreren Elektronen, die verschiedenen Energieniveaus desselben Atoms angehören, gleichzeitig absorbiert werden kann, eine Annahme, auf die schon Wentzel und Coster in früheren Arbeiten hingewiesen, aber nicht experimentell bestätigt gefunden haben. Wenn diese Annahme richtig ist — eine gewisse Wahrscheinlichkeit spricht dafür —, so muß sie sich auch auf den Emissionsvorgang von Röntgenlinien übertragen lassen. Dabei würde sich etwa folgendes Bild ergeben: Ein Kathodenstrahlelektron mit genügend großer Geschwindigkeit trifft ein Atom und entfernt, geeignete Bedingungen vorausgesetzt, durch Stoß gleichzeitig zwei oder mehrere Elektronen aus verschiedenen Niveaus. Auf welche Weise gibt nun das Atom die auf-

* O. Berg, Wissensch. Veröffentl. aus dem Siemenskonzern **5** [1], 1926.

genommene Energie wieder ab? Zum Beispiel ist für den einfachen Fall, daß aus dem K- und L_{22}-Ring je ein Elektron entfernt worden ist, die Möglichkeit gegeben, daß ein M_{33}-Elektron nach dem ionisierten L_{22}-Ring und von da sofort weiter nach dem gleichfalls ionisierten K-Ring springt, dann addieren sich offenbar die Energien der einzelnen Übergänge zu einem einzigen $h\nu$. Das bedeutet röntgenspektrographisch gesprochen: es müssen sich Linien finden lassen, deren $\frac{\nu}{R}$-Werte sich aus zwei oder mehreren bekannten Liniena dditiv zusammensetzen, und die alle den Auswahlregeln widersprechen; es sind dies z. B. in der K-Serie folgende Linien:

$$\begin{aligned}
\nu_1 &= \nu_{K\alpha_1} + \nu_{L\alpha_1} = KM'_{33},\\
\nu_2 &= \nu_{K\alpha_1} + \nu_{L\alpha_2} = KM'_{32},\\
\nu_3 &= \nu_{K\alpha_2} + \nu_{L\beta_1} = KM'_{32},\\
\nu_4 &= \nu_{K\alpha_1} + \nu_{Ll} = KM'_{11},\\
\nu_5 &= \nu_{K\alpha_2} + \nu_{L\eta} = KM'_{11}.
\end{aligned}$$

Außer diesen Linien lassen sich noch einige andere aus dem Niveauschema herleiten, aber diese fünf dürften die intensivsten sein, da auch diejenigen Linien, aus denen sie sich zusammensetzen, zu den kräftigsten der K- und L-Serie gehören.

Wie eine einfache Überlegung zeigt, können die obigen Beziehungen nicht streng erfüllt sein. Durch das Fehlen zweier Elektronen im Atomverband sind nämlich alle Niveaus, im besonderen Maße diejenigen, die in nächster Nähe der ionisierten liegen, etwas deformiert und damit von einem anderen, wahrscheinlich höherem, Energieinhalt. Um dies in obigen Gleichungen anzudeuten, sind die M-Niveaus mit Strich ($'$) versehen. Über die Größe dieser Deformation ist bisher theoretisch wenig auszusagen, wohl aber geben, wie aus dem Folgenden hervorgeht, die Messungen Anhaltspunkte darüber.

In diesem Zusammenhang ist es möglich, die Frage nach den Elektronenübergängen zu beantworten, denen die βy- und η-Linien der K-Serie ihre Entstehung verdanken. Die βy-Linie wird durch die ersten drei Gleichungen wiedergegeben; ein Vergleich ihrer ν/R-Werte mit den bereits bekannten Niveaudifferenzen KM_{33} bzw. KM_{32} ergibt nämlich eine ziemlich gute Übereinstimmung. Wahrscheinlich ist βy ein Dublett, dessen kurzwellige Komponente bedeutend intensiver ist als die langwellige, wenigstens läßt die beobachtete Abschattierung der langwelligen Seite einiger βy-Linien darauf schließen. Die stärkere Komponente dürfte dem Übergang KM_{33}, die andere dem von KM_{32} entsprechen. In Tabelle 4

Tabelle 4.

Element	ν/R der βy-Linie		λ der βy-Linie	
	berechnet als $K\alpha_1 + L\alpha_1$	gemessen	berechnet	gemessen
Y	1243,35	1242,9	732,9	733,2
Sr	1176,37	1175,4	774,6	775,3
Rb	1111,40	1110,8	819,9	820,4
Br	987,30	986,66	923,0	923,6
Se	928,15	927,70	981,8	982,3
As	871,01	870,70	1046,2	1046,6
Ge	815,77	815,54	1117,1	1117,4
Zn	710,85	710,87	1281,9	1281,9
Co+	567,61	568,34	1605,4	1603,4
Fe+	523,55	524,41	1740,6	1737,7
Cr+	440,75	442,13	2067,6	2061,1
V+	402,41	403,80	2264,0	2256,8

+ Die Werte für $L\alpha_1$ der Elemente Co bis V sind der kürzlich erschienenen Arbeit von G. Kellström, ZS. f. Phys. 58, 511, 1929 entnommen.

sind die gemessenen ν/R- und λ-Werte der βy-Linien den aus der Beziehung $\beta y = K\alpha_1 + L\alpha_1$ berechneten gegenübergestellt. Die λ-Werte der Elemente Zn bis Y weichen nur wenig (durchschnittlich um 0,4 X-E.)

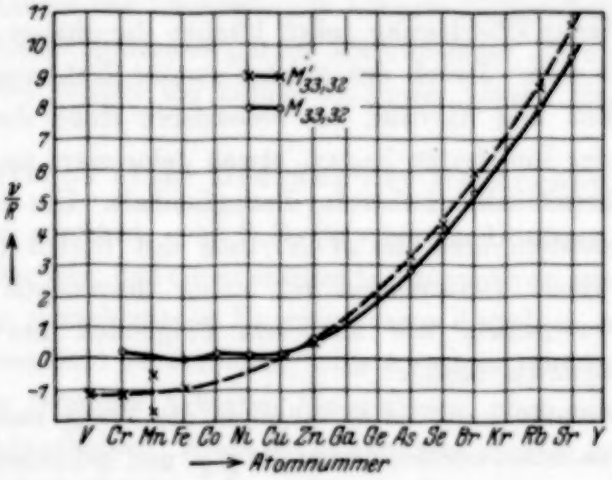


Fig. 4.

voneinander ab, bei den anderen Elementen, bei denen βy kurzwelliger als die Absorptionskante liegt, sind die Abweichungen größer und in einer anderen Richtung. Deutlicher tritt dies bei einer Gegenüberstellung der M_{33}-$(K - (K\alpha_1 + L\alpha_1))$ und M'_{33}-Niveaus $(K - \beta y)$ in Erscheinung. In Fig. 4 sind die ν/R-Werte von M_{33} und M'_{33} in Abhängigkeit von der Ordnungszahl als Kurven dargestellt. Sie geben einen guten Überblick

über die durch das Fehlen zweier Elektronen im Atom hervorgerufene Deformation des M_{33}-Niveaus, für die vielleicht die Differenz $M'_{33} - M_{33}$ direkt als Maß angesehen werden kann. Bei den Elementen Cu bis Sr ist das M'_{33}-Niveau energiereicher als das normale M_{33}-Niveau, eine Tatsache, die auf Grund der bisherigen Anschauung als wahrscheinlich vorauszusehen war. Von Cu ab nach den leichten Elementen hin wirkt die Deformation auf die Lage der M'_{33}-Niveaus im umgekehrten Sinn, wie überhaupt von da ab die Verhältnisse widersinnig scheinen, denn Niveaus mit negativem Vorzeichen gibt es nicht. Hiervon kann man aber absehen da das Vorzeichen sich rein formal durch die Rechnung ergibt und nichts anderes besagt, als daß diese Niveaus beim unangeregten Atom nicht existieren und daß es sich um optische Bahnen handelt, die normalerweise unbesetzt sind.

Die umgekehrte Lage des M'_{33}-Niveaus bei den leichten Elementen hängt vielleicht damit zusammen, daß sich von Cu ab die ersten N-Niveaus zwischen M_{33} und M'_{33} schieben und den Einfluß des ionisierten L_{32}-Niveaus auf das M_{33}-Niveau stärker abschirmen als im normalen Atom. Die Folge davon ist, daß die M'_{33}-Niveans sich ungestörter ausbilden können, und daß die M'_{33}-Kurve mit Ausnahme des Mangans viel glatter als die M_{33}-Kurve verläuft, die bei diesen Elementen ganz unregelmäßig schwankt. Leider ist das M_{33}-Niveau des Mangans nicht bekannt, denn es wäre interessant gewesen festzustellen, ob auch dieser Term in zwei aufgespalten ist, was sich durch das Auftreten von zwei $L\alpha_1$-Linien auswirken müßte.

Auf dieselbe Weise wie die βy-Linie kann die $K\eta$-Linie durch eine Additionsbeziehung dargestellt werden, und zwar als $\eta = K\alpha_1 + Ll$, wenn auch hierbei die Abweichungen M'_{11} von M_{11} viel größer als die entsprechenden der βy-Linie sind. Am besten prägt sich dies wieder in einer Gegenüberstellung der M_{11}- und M'_{11}-Niveaus aus (Fig. 5)*. Die M'_{11}-Kurve verläuft von Cr bis Ga parallel M_{11} und springt bei Ge auf M_{11} über, unterscheidet sich also dann nicht mehr von M_{11}. Das heißt, von Ge ab nach schweren Elementen zu ist vermutlich die Deformation sehr gering.

Leider konnten die $K\eta$-Linien der nächstfolgenden Elemente As, Se und Br nicht mehr ausgemessen werden, da einerseits diese Linien sehr schwach sind, andererseits von diesen Elementen wegen ihres leichten Verdampfens von der Antikathode keine überexponierten Aufnahmen er-

* Die Werte für die K-Niveaus der Elemente Ga, Ge, Ni, Co sind aus den Moseleykurven interpoliert.

halten werden konnten. Am ehesten wäre es noch beim As möglich gewesen, aber As $K\eta$, berechnet als $K\alpha_1 + Ll$, kollidiert mit $WL\gamma_3$.

Das Additionsprinzip bewährt sich übrigens auch bei der Deutung einiger Linien der L-Serie. Prüft man alle „verbotenen" Linien auf einen solchen Zusammenhang hin, so kommt man zu dem überraschenden Resultat, daß

$$\beta_{16} = L_{22}\, N_{44} = L\alpha_1 + M\alpha_1,$$
$$\gamma_{11} = L_{11}\, N_{33} = L\beta_3 + M\gamma,$$
$$\gamma_{12} = L_{11}\, N_{11} = L\beta_1 + M\beta.$$

Diese Linien sind durchweg von geringer Intensität und nur bei den Elementen W und Re ausgemessen worden. Die beiden ersten wurden

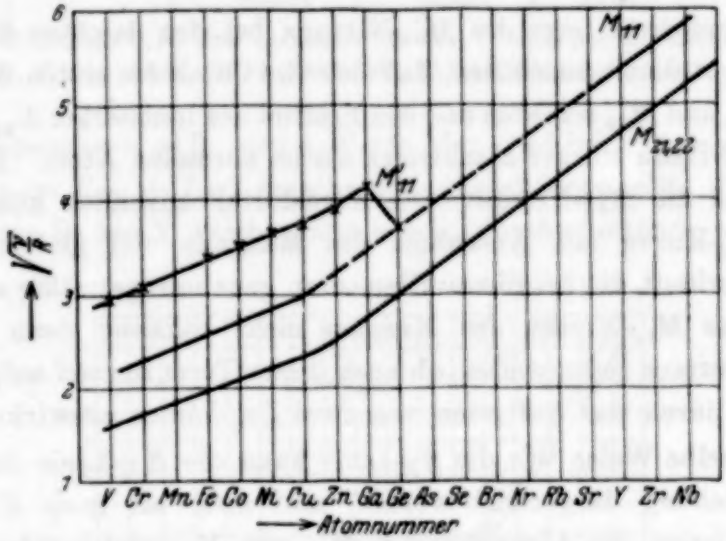


Fig. 5.

bisher falschen Termkombinationen zugeordnet. Wie schon in einer Arbeit des Verfassers über die L-Serie des Rheniums* bemerkt wurde, entspricht die β_{16}-Linie nicht dem Übergang $L_{22}\, O_{33}$, sondern dem von $L_{22}\, N_{44}$. Ebenso ist die γ_{11}-Linie nicht als $L_{11}\, N_{33}$, sondern als $L_{11}\, N_{33}$ aufzufassen, da diese Termkombination durch die Messungen (Tabelle 5) besser wiedergegeben wird. Tabelle 5 enthält die berechneten und gemessenen ν/R- und λ-Werte dieser drei Linien. Wie man sieht, ist hier die Übereinstimmung im großen und ganzen besser als bei den entsprechenden K-Linien. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß bei den schweren Elementen mit ihren zahlreichen Elektronen die Deformation der

* H. Beuthe, ZS. f. Phys. **50**, 762, 1928.

Tabelle 5.

Element	$L\alpha_1$	$M\alpha_1$	ν/R-Werte β_{16} berechnet als $L\alpha_1 + M\alpha_1$	ν/R-Werte β_{16} gemessen	λ in X-E. β_{16} berechnet	λ in X-E. β_{16} gemessen
W . . .	618,5	130,8	749,3	749,0	1216,2	1216,6
Re . . .	637,3	135,7	773,0	773,1	1178,9	1178,7
	$L\beta_3$	$M\gamma$	γ_{11} berechnet	γ_{11} gemessen	γ_{11} berechnet	γ_{11} gemessen
W . . .	723,3	150,0	873,3	872,5	1043,5	1044,4
Re . . .	748,4	155,1	903,5	903,6	1008,6	1008,5
	$L\beta_1$	$M\beta$	γ_{12} berechnet	γ_{12} gemessen	γ_{12} berechnet	γ_{12} gemessen
W . . .	712,4	135,2	847,6	847,9	1075,2	1074,8

Niveaus, die durch das Fehlen zweier Elektronen im Atom hervorgerufen wird, im geringeren Maße ins Gewicht fällt als bei den leichten Elementen.

Außer diesen Linien gibt es noch einige andere in der L-Serie, die wohl den Auswahlregeln widersprechen, sich aber nicht aus Additionsbeziehungen ableiten lassen. Es sind die Linien β_9, β_{10}, β_{17} und die vom Verfasser in der L-Serie des Goldes beobachtete äußerst schwache Linie (β_{18}) mit der Wellenlänge $\lambda = 1346$ X-E. Merkwürdigerweise können diese vier Linien als Differenz zweier vorhandener Linien gedeutet werden:

$$\beta_9 = L_{11}\,M_{33} = L\gamma_3 - M_{33}\,N_{22},$$
$$\beta_{10} = L_{11}\,M_{32} = L\gamma_2 - M_{32}\,N_{21},$$
$$\beta_{17} = L_{21}\,M_{22} = L\gamma_1 - M_{22}\,N_{32},$$
$$\beta_{18} = L_{32}\,M_{32} = L\beta_2 - M\gamma.$$

Hierbei wird man unwillkürlich an das Ritzsche Kombinationsprinzip in seiner ursprünglichen Fassung erinnert, auf Grund dessen sich nur solche Linien vorausberechnen lassen, die sich aus zwei Linien additiv oder subtraktiv zusammensetzen, vorausgesetzt, daß zwei Terme dieser ursprünglichen Linien dieselben sind. Es ist interessant, daß diese längst verlassene Formulierung des Ritzschen Kombinationsprinzips für einige Linien des Röntgenspektrums wieder zur Geltung kommt, zumal nach den neueren Auswahlregeln diese Linien nicht vorhanden sein dürften. Daß diese Linien trotzdem existieren, ist gemäß der obigen Annahme auf das Fehlen zweier Elektronen in verschiedenen Niveaus desselben Atoms zurückzuführen.

Zum Schluß möchte ich noch darauf hinweisen, daß die bei den Erden beobachteten L-Linien γ_9, γ_{10} und β_{14} keine „verbotenen“ Linien

in diesem Sinne sind, ebensowenig wie die $K\beta'$-Linie der Eisengruppe. Zur Deutung dieser Linien sind Zwischenniveaus anzunehmen, die sich sowohl bei den Erden als auch bei den Elementen der Fe-Gruppe von den normalen Niveaus ohne äußeren Einfluß abspalten. Die Bezeichnung der γ_9-Linie der Erden ist übrigens nicht zutreffend; nach Bohr ist nämlich $\gamma_9 = L_{11} P_{22}$, ein Übergang, der für die Erden nicht in Betracht kommt. Verfasser fand, wie in einer späteren Arbeit mitgeteilt wird, die γ_9-Linie nach Bohr nur in der L-Serie der schwersten Elemente Thorium und Protaktinium. Die γ_9-Linie der seltenen Erden (besser mit γ' bezeichnet) geht von demselben Niveau aus wie die β_{14}-Linie; denn bei den meisten Erden ist die Differenz $\beta_{14} - \beta_9 = L_{22} - L_{21}$.

Ich möchte nicht verfehlen, auch an dieser Stelle der I. G. Farbenindustrie A.-G. (Agfa) für die ausgezeichneten Röntgenplatten (Lauefilmemulsion) meinen besten Dank auszusprechen.

Die Konzentration der positiven Ionen im Quecksilber-Neon-Niedervoltbogen.

Von **W. de Groot** in Eindhoven (Holland).

(Eingegangen am 17. Januar 1930.)

Es wird die Konzentration der positiven Hg-Ionen im Innern der Oxydspirale eines Niedervoltbogens in einem Gemisch von Neon und Quecksilberdampf nach zwei Methoden (photographisch und photoelektrisch) bestimmt. Beide Methoden liefern Werte, die wenigstens der Größenordnung nach gleich sind und auf eine Konzentration von etwa 1 bis 2 . 10^{12} Ionen/ccm hinweisen. Es wird darauf aufmerksam gemacht, daß wegen der unbekannten Feinstruktur der Resonanzlinie 1942 Å ($2\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$ Hg II) die optisch bestimmten Konzentrationen Mindestwerte sind.

1. In zwei früheren Mitteilungen* wurden Versuche beschrieben, in denen die Absorption der Funkenlinie 1941,5 ($2\,^2P_{1/2} - 1\,^2S_{1/2}$) des Hg II-Spektrums durch die positiven Hg-Ionen einer Entladung (positive Säule) in Quecksilberdampf gemessen wurde. Es war möglich, aus dem Betrag der Absorption wenigstens mit einiger Annäherung die Konzentration der positiven Ionen im Absorptionsrohr abzuschätzen. Nachher (II) wurde darauf hingewiesen, daß durch die Absorption der Linie in der Emissionsquelle selbst beträchtliche Fehler in dieser Abschätzung eingeführt werden können. Ob dieses der Fall ist, hängt nur von der Konzentration der emittierenden Teilchen in der Emissionsquelle ab. Als Emissionsquelle wurde, wie in I angegeben, das leuchtende Gas benutzt, das sich im Innern einer Oxydspirale eines Niedervoltbogens in Neon mit beigemischtem Quecksilberdampf befindet.

2. Gegenstand dieser Arbeit ist eine Reihe von Versuchen, die Konzentration der positiven Ionen in diesem Teil der Entladung durch geeignete Messungen einwandfrei zu bestimmen. Es wurden dazu zwei möglichst gleiche Niedervoltbogenlampen mit flachen Quarzfenstern angefertigt.

Die Spirale war in den Lampen so angebracht, daß ein Lichtstrahl durch die beiden Fenster und durch das Innere der Spiralen hindurchgehen konnte. Beide Lampen waren mit einer Asbestwicklung und einem Hitzdraht umgeben, wodurch man imstande war, die Temperatur des Quecksilberdampfes zu regulieren.

---

* W. de Groot, ZS. f. Phys. **50**, 559, 1928; **55**, 52, 1929; im folgenden mit I und II bezeichnet.

Es wurden nun beide Lampen hintereinander aufgestellt, wobei die Spirale der hinteren Lampe (1) auf die der vorderen Lampe (2) mittels einer Quarzlinse abgebildet wurde, und zwar so, daß die Abbildung für die Linie 1942 Å scharf war. Die Einstellung geschah unter Zuhilfenahme einer Uranglasplatte. Dann wurde die Spirale der Lampe 1 durch einen Quarz-Fluorit-Achromaten scharf auf den Spalt eines Spektrographen oder eines Monochromators abgebildet.

Es wurden jetzt unter Zwischenschaltung von Gazen die Spektren aufgenommen: a) der Lampe 1, b) der Lampe 2, c) beider Lampen zusammen. Die Intensitäten der 1942-Linie in den drei Fällen (J_1, J_2, J_3) wurden dann ermittelt.

Es sei darauf hingewiesen, daß wir für das Verhältnis der aus dem Absorptionsrohr austretenden Intensität J zur eintretenden J_0 eine Funktion Y berechnet haben (II), so daß

$$Y(a, \gamma, X) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - e^{-a e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}}\right) e^{-X e^{-\frac{y^2}{a^2}}} dy}{\int_{-\infty}^{\infty} \left(1 - e^{-a e^{-\frac{y^2}{\beta^2}}}\right) dy} = \frac{\int_{0}^{\infty} \left(1 - e^{-a e^{-y^2}}\right) e^{-X e^{-\gamma y^2}} dy}{\int_{0}^{\infty} \left(1 - e^{-a e^{-y^2}}\right) dy},$$

$$\gamma = \frac{\beta^2}{a^2}, \quad a = \frac{\omega_0 w_a}{c}, \quad \beta = \frac{\omega_0 w_e}{c}, \quad y = \omega - \omega_0, \quad \omega_0 = \frac{2\pi c}{\lambda_0},$$

λ_0 Wellenlänge in der Mitte der Linie, w_a, w_e wahrscheinlichste Geschwindigkeit der Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung der betrachteten Teilchen im Absorptionsrohr und in der Emissionsquelle.

$$a = 0{,}09 \frac{N_e \cdot f \cdot l_e}{\beta}, \quad X = 0{,}09 \frac{N_a \cdot f \cdot l_a}{\alpha}.$$

N_e, N_a Konzentration der emittierenden Atome (Ionen) in der Emissionsquelle bzw. im Absorptionsrohr.

l_e Dicke der Emissionsquelle.

l_a Absorbierender Lichtweg.

Es ist klar, daß in unserem Falle

$$\frac{J_3 - J_2}{J_1} = Y(a_1, \gamma, a_3).$$

Nehmen wir jetzt an, daß beide Lampen nahezu gleich sind, so daß $a_1 = a_2 = a$, $\gamma = 1$, so ist also

$$\frac{J_3 - J_2}{J_1} = Y(a, 1, a).$$

Diese Größe läßt sich graphisch oder durch Reihenentwicklung ermitteln*.

Die Reihen haben für größere Werte von a, z. B. $a = 5$ oder 10, eine mangelhafte Konvergenz. Man berechnet für diese Werte von a, Y leichter auf folgende Weise:

$$Y(a, 1, a) = \frac{\int \left(1 - e^{-ae^{-y^2}}\right) e^{-ae^{-y^2}} dy}{\int \left(1 - e^{-ae^{-y^2}}\right) dy}$$

$$= \frac{\int \left(1 - e^{-2ae^{-y^2}}\right) dy - \int \left(1 - e^{-ae^{-y^2}}\right) dy}{\int \left(1 - e^{-ae^{-y^2}}\right) ay}$$

$$= \frac{Z(2a) - Z(a)}{Z(a)}.$$

Man ermittelt nun leicht

$$Z(a) = \int_0^\infty (1 - z)\, dy \quad \left(z = e^{-ae^{-y^2}}\right),$$

indem man setzt

$$Z(a) = \int_0^1 y\, dz$$

(eigentlich ist die untere Grenze e^{-a}) und

$$Z(2a) - Z(a) = \int_0^1 \left(y(2a) - y(a)\right) dz.$$

Der Wert von $y(2a) - y(a)$ ist nämlich im größten Teile des z-Intervalls wenig variabel, so daß die graphische Integration sich bequem mit einiger Genauigkeit ausführen läßt. Man findet:

Tabelle 1.

a	$Y(a, 1, a)$	$-\log Y(a, 1, a)$	a	$Y(a, 1, a)$	$-\log Y(a, 1, a)$
0	1	0	2,5	0,285	0,545
0,5	0,716	0,145	3	0,25	0,60
1	0,535	0,273	4	0,20	0,70
1,5	0,417	0,380	5	0,165	0,78
2	0,338	0,471	10	0,12	0,92

* Der Wert von $1 - Y(a, 1, a) = A$ wurde bereits von R. Ladenburg und F. Reiche eingeführt und „Linienabsorption“ genannt. Eine Tabelle von Werten von A für $a = 0{,}1$ bis 2,8 findet man bei H. Kopfermann und W. Tietze, ZS. f. Phys. **56**, 604, 1929.

Man kann sich fragen, für welche a-Werte die Funktion Y ihre Bedeutung verliert dadurch, daß die Absorption durch Strahlungsdämpfung diejenige infolge Dopplerverbreiterung übertrifft. Der Absorptionskoeffizient der Strahlungsdämpfung beträgt für großes y:

$$\frac{a}{\sqrt{2\pi}} \frac{\omega'}{\alpha} \frac{1}{y^2}.$$

Die Strahlungsdämpfung wird somit vorherrschend, sobald dieser Ausdruck größer wird als $a e^{-y^2}$, da in unserem Falle $\omega' = 5.10^8$, $\alpha = 10^{10}$ und also

$$\frac{1}{y^2} = 75 e^{-y^2}, \quad y = 1{,}8.$$

Dieser Wert von y hat nur dann Einfluß auf unsere Rechnungen, wenn $a e^{-y^2}$ wenig von 1 verschieden ist, also für

$$a = 75 . 1{,}8^2 = 250.$$

In Wirklichkeit gehen wir bei unserem Versuch nicht über $a = 10$ hinaus.

3. Die experimentelle Bestimmung von a wurde erstens auf photographischem Wege, wie früher angegeben*, ausgeführt. Die beiden Lampen waren einander möglichst ähnlich und wurden mit gleicher Stromstärke und mit möglichst gleicher Spannung betrieben, wobei es allerdings nötig war, die Oxydspirale der Lampe 2 stärker zu heizen als die der Lampe 1. Es wurden im ganzen fünf Bestimmungen ausgeführt, wobei jedesmal der Strom durch die beiden Lampen genau 1 Amp. betrug. Die Resultate sind in Tabelle 2 vereinigt.

Die Werte von a sind ziemlich wechselnd, zeigen aber jedenfalls fortwährend dieselbe Größenordnung (rund 4).

Zweitens wurde versucht, dieselbe Größe auf photoelektrischem Wege zu bestimmen. Es wurde dazu eine Photozelle mit Platinkathode und

Tabelle 2.

Lampe 1			Lampe 2					
Spannung Volt	Glühstrom Amp.	Temperatur °C	Spannung Volt	Glühstrom Amp.	Temperatur °C	$\frac{J_3 - J_2}{J_1}$	$-\log \frac{J_3 - J_2}{J_1}$	a
14,5	1,95	90	14,5	3,05	90	0,30	0,52	2,3
14,2	1,95	89	13,6	3,2	90	0,27	0,57	2,7
14,2	1,95	90	14,2	2,75	87	0,22	0,66	3,5
14,5	1,57	91	14,5	2,65	90	0,19	0,72	4,2
14,4	1,60	90	14,4	2,8	90	0,16	0,82	6,0

* W. de Groot, ZS. f. Phys. **50**, 559, 1929.

Quarzfenster angefertigt. Diese Zelle war bei möglichst hoher Temperatur (etwa 500° C) evakuiert worden, indem die Pt-Folie gesondert geheizt wurde, und von der Pumpe abgeschmolzen. Die Zelle enthielt noch einen Zirkondraht, der dazu dienen sollte, ein eventuelles mangelhaftes Vakuum zu verbessern. Die Einführung von Anode und Kathode war so eingerichtet, daß der Widerstand der Zelle möglichst hoch war.

Die Kathode der Zelle war über eine 200 Volt-Batterie mit dem Glühfaden einer Dreielektrodenröhre verbunden und die Anode über einen hohen Widerstand mit dem Gitter dieser Röhre. Die Röhre wurde nach Angabe von Herrn J. v. d. Mark angefertigt. Sie erhielt eine Anodenspannung von 4 Volt und hatte eine gesonderte Ausführung für die Gitterplatte, wodurch eine hohe Gitterisolation gesichert ist. Diese Isolation wird noch dadurch verbessert, daß der Glühfaden eine extrem niedrige Temperatur erhält, so daß eine Photoemission von Elektronen aus dem Gitter nicht stattfindet. Als hoher Widerstand wurde eine Photozelle (Kaliumhydrürzelle mit geringem Gaszusatz) benutzt, die durch eine Hilfslampe (2 Volt, 3,5 Amp.) belichtet wurde. Nach Angabe von Herrn L. Blok wurde dieser Zelle eine Batterie von etwa 6 Volt vorgeschaltet. Der Anodenstrom wurde kompensiert und die Veränderungen dieses Stromes auf einem Mollschen Galvanometer mit Skale abgelesen bzw. auf einem rotierenden Zylinder mit photographischem Papier registriert. Da die Hilfsphotozelle natürlich nicht die Eigenschaften eines Ohmschen Widerstandes hat, dürfte es von vornherein fraglich erscheinen, inwieweit der Galvanometerausschlag proportional dem Lichtstrom in der Platinzelle wird. Dies wurde nachgeprüpft durch Zwischenschaltung von Gaze.

Es wurde vorläufig angenommen, daß von 50 bis 100% die Linearität als gesichert angesehen werden darf. Nachher wurden die beiden Lampen 1 und 2 in der beschriebenen Weise hintereinander aufgestellt und die Glühspirale der Lampe 2 auf den Eintrittsspalt eines Quarzmonochromators abgebildet, hinter welchem die Platinzelle aufgestellt war und zwar so, daß nur das Licht der Wellenlänge 1942 Å in die Zelle eindringen konnte. Die Anordnung der optischen Teile wurde wieder mit einem Uranglasplättchen kontrolliert.

Gaze	Ausschlag %	Durchlässigkeit %	Gaze	Ausschlag %	Durchlässigkeit %
I	56	56	C	12,4	14,5
A	31,2	35,8	D	9,0	10,4
B	21,5	25,5	E	6,0	5,4

Die J_1, J_2, J_3 entsprechenden Ausschläge wurden beobachtet. Da sie für J_2 und J_3 oft viel größer waren als für J_1, wurden bei einem Versuch diese Intensitäten durch eine Gaze in bekannter Weise abgeschwächt. Die Versuche haben bisher einen provisorischen Charakter, werden aber deshalb veröffentlicht, weil sie durch verschiedene Umstände zeitlich unterbrochen wurden. Es wurde gefunden:

Versuch	$\frac{J_3 - J_2}{J_1}$	$-\log \frac{J_3 - J_2}{J_1}$	a
31 — 7 — '29 (1)	0,12	0,92	1,0
31 — 7 — '29 (2)	0,15	0,82	6,0
1 — 8 — '29	0,14	0,85	6,9

Es resultiert also im Mittel ein höherer Wert von a (rund 7). Jedenfalls haben beide Versuchsreihen den Wert 6 gemeinsam. Der Unterschied zwischen beiden Versuchsreihen dürfte auch darauf zurückzuführen sein, daß für kleine Intensitätsänderungen der Ausschlag durch Abweichungen der Kaliumhilfszelle vom Ohmschen Gesetz kleiner ist, als man bei konstantem Widerstand hätte erwarten dürfen.

Nimmt man den Wert 5 für a als Mittelwert an, so folgt daraus für die Konzentration

$$N = \frac{11\,\alpha\, a}{f \cdot l} = 1{,}6 \cdot 10^{12},$$

dabei ist $l = 1$ cm, $\alpha = 10^{10}$, $f = {}^1/_3$ angenommen worden. Dieser Wert von N stimmt nahezu mit dem größten der von Compton und Eckart* mittels Sondenmessungen im Niedervoltbogen in Quecksilberdampf gemessenen Elektronenkonzentration überein. Nach der Poissonschen Gleichung

$$\Delta V = -4\pi\varrho = 4\pi e\,(N_e - N_p)$$

ist ohne weiteres klar, daß in unserem Falle ($N_p = 10^{12}$) die Konzentration der positiven Ionen (N_p) und der Elektronen (N_e) nur um einige Promille verschieden sein können, wenn diese Konzentrationen sich über einem Bereich von einigen mm³ erstrecken, so daß die Zahlen für positive Ionen und für Elektronen durchaus vergleichbar sind. Noch eine zweite Zahl möchte ich im Anschluß an meine Bestimmung anführen**, nämlich die Gleichgewichtskonzentration der thermischen Emission. Diese bestimmt sich aus der Formel

$$\tfrac{1}{4}\, N \cdot u = n$$

* K. T. Compton und C. Eckart, Phys. Rev. **25**, 139, 1925.

** Ich verdanke diese Bemerkung einer Diskussion mit Herrn M. J. Druyvestein.

(N = Gleichgewichtskonzentration in Elektronen/cm³, n = thermische Emission in Elektronen/cm², u = mittlere thermische Geschwindigkeit).

Drückt man n in i (Amp. pro cm²) aus, so findet man

$$N = \frac{7{,}4 \cdot 10^{14}}{\sqrt{T}} \cdot i.$$

Das liefert für $i = 1$ bis 2, $T = 1000$ bis 1500, Zahlenwerte von der Größenordnung $N = \omega^{12}$.

Der auf diese Weise bestimmte Wert dürfte ein Maximalwert der Ionen- und Elektronenkonzentration im Bogen sein (allerdings in anderen Fällen mit anderen Werten von i und T).

Der große Wert von a macht es wahrscheinlich, daß die früheren Werte (I) noch eingehender korrigiert werden müssen, als in einer vorläufigen Rechnung (II) angegeben wurde. Es ist ohne weiteres wahrscheinlich, daß die damals mitgeteilten Zahlen (I) mit einem Faktor 2 zu multiplizieren sind.

4. Zugleich möchte ich einen anderen Umstand erwähnen, der großen Einfluß auf die Resultate meiner Messungen haben kann. Es wurde, in Analogie zum Na-Atom, für die Größe f der 1942-Linie der Wert $^1/_3$ angenommen.

Nun haben vor kurzer Zeit Kopfermann und Tietze (l. c.) durch sehr sorgfältige Messungen gezeigt, daß für die Resonanzlinie 2537 des neutralen Quecksilberatoms die Feinstruktur darin zur Geltung kommt, daß bei der Absorption der nichtdruckverbreiterten Linie der f-Wert nur $^1/_5$ des totalen f-Wertes dieser Linie ist (eben wegen Vorhandenseins von fünf nahezu gleich starken Komponenten). Wir kennen nicht die Feinstruktur der 1942-Linie; sollte eine solche aber bestehen, so würde selbstverständlich auch nur ein Bruchteil des Wertes $^1/_3$ zur Geltung kommen und bei Auswertung der Messungen in Rechnung zu ziehen sein. Die von mir bisher angegebenen Zahlen für die Konzentration der positiven Hg-Ionen in verschiedenen Entladungen sind also aus diesem Grunde in jedem Falle als Mindestwerte zu betrachten.

Herrn C. G. J. Jansen verdanke ich die Ausführung der photographischen Messungen.

Eindhoven, Natuurkundig Laboratorium der N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Dezember 1929.

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik.

Von **Egil A. Hylleraas** in Oslo.

(Eingegangen am 18. Januar 1930.)

Im Anschluß an die Berechnung der Ionisierungsspannungen der Atomgebilde He, Li^+, Be^{++} usw. wird auch die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms berechnet, d. h. die Bildungsenergie des H^--Ions aus H und einem freien Elektron. Es ergibt sich der Wert 0,700 ± 0,015 Volt, oder in Wärmemaß 16 kcal/Mol.

Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms läßt sich theoretisch nach derselben Methode* bestimmen wie derjenigen, die ich für die Berechnung der Ionisierungsspannungen von He, Li^+, Be^{++} usw. benutzt habe. An und für sich würde die theoretische Berechnung dieser Größe noch wichtiger sein als die erwähnten Ionisierungsspannungen, wenn nur genaue experimentelle Daten vorlägen. Denn eine gute Konvergenz des Rechenverfahrens ist hier von noch größerer Bedeutung. So ergibt z. B. eine einfache Störungsrechnung eine negative Elektronenaffinität von $-\frac{1}{4}Rh = -3{,}4$ Volt, und erst in höheren Näherungen erhält man positive Werte.

Es schien mir zunächst aussichtslos, experimentelle Anhaltspunkte zu bekommen, die mit den Berechnungen verglichen werden könnten, da die Spektroskopie kaum etwas bringen kann und auch Elektronenstoßversuche wohl schwer durchführbar sind.

Später habe ich jedoch gefunden, daß die Frage schon von mehreren Autoren** diskutiert worden ist, und zwar auf Grund thermochemischer Daten mit Hilfe des Bornschen Kreisprozesses für kristallinische Verbindungen. Die Resultate gehen ziemlich weit auseinander, was an der Unsicherheit in den Angaben über die Gitterenergien der verwendeten Hydride liegt. Zur Beurteilung der theoretisch berechneten Elektronenaffinität reichen sie daher lange nicht aus, man muß vielmehr die Sache gerade umgekehrt auffassen. Der theoretische Wert ist, wegen der

---

* E. A. Hylleraas, ZS. f. Phys. **54**, 347, 1929; Phys. ZS. **30**, 249, 1929; Die Naturwissensch. **17**, 982, 1929.

** K. Fajans, ZS. f. Elektrochem. **26**, 493, 1920; ZS. f. Krist. **61**, 38, 1925; G. Joos und G. F. Hüttig, ZS. f. Elektrochem. **32**, 201, 294, 1926; ZS. f. Phys. **39**, 473, 1926; **40**, 331, 1926; J. Kasarnowsky, ebenda **38**, 12, 1926; J. Kasarnowsky und M. Proskurnin, ebenda **43**, 512, 1927; Brodkorb, Dissert. Jena 1926.

glänzenden Übereinstimmung bei He, Li^+ und Be^{++}, auch bei H^- unangreifbar und kann zur genaueren Bestimmung der Gitterenergien oder anderer thermochemischer Daten dienen.

Eine angenäherte Bestimmung der Elektronenaffinität von H erhält man durch einen Bornschen Kreisprozeß, angewandt auf Metallhydride.

$$E_H = D_H + Q_{MH} + S_M + J_M - U_{MH}. \qquad (1)$$

D_H = Dissoziationswärme von $\frac{1}{2} H_2$,
S_M = Sublimationswärme des Metalls M,
J_M = Ionisierungsenergie von M,
U_{MH} = Gitterenergie des Hydrids MH,
Q_{MH} = Gesamtwärmetönung bei dem Prozeß $\frac{1}{2} H_2 + M \rightarrow MH$.

Mit Ausnahme der Gitterenergie U_{MH} sind alle diese Größen hinreichend genau bekannt, um eine Berechnung von E_H zu versuchen. Die Gitterenergie muß aber noch irgendwie bestimmt werden. Hierzu bieten sich zwei Wege:

1. Entweder nach der Bornschen Gleichung für die Gitterenergie eines Kristalls, z. B. vom Steinsalztypus mit Abstoßungsexponenten n,

$$U = 614 \cdot \left(1 - \frac{1}{n}\right) \left(\frac{\varrho}{M}\right)^{1/3} \text{kcal/Mol} \qquad (2)$$

oder 2. durch sinngemäße Interpolationen und Analogieschlüsse aus bekannten Gitterenergien ähnlicher Kristalle.

Joos und Hüttig haben zunächst den ersten Weg eingeschlagen und setzen für den Abstoßungsexponenten

$$n_{MH} \simeq n_{LiX} \simeq 6$$

auf Grund der Annahme, daß Ionenpaare mit je einer Achterschale und einer Zweierschale ungefähr den gleichen Abstoßungsexponenten haben müssen. M und X sind als Ionen mit Achterschalen gedacht. Sie ergeben sich als Mittelwerte durch Bestimmungen aus NaH, KH, RbH und CsH, $E_H = 30$, oder, wenn wir statt $D_H = 40$ den richtigeren Wert $D_H = 50$ nehmen,

$$E_H = 40 \text{ kcal/Mol}.$$

Kasarnowsky erhebt gegen diese Resultate folgende Einwände: 1. Die Bornsche Gleichung (2) gilt nicht genau für die Lithiumhalogenide, man muß wahrscheinlich ein komplizierteres Abstoßungsgesetz annehmen, als das durch ein einziges Glied r^{-n} gegebene. Mit Hilfe des Bornschen Kreisprozesses erhält man in der Tat Gitterenergien, die um etwa 16 kcal grösser sind als die nach Formel (2) mit $n = 6$ berechneten.

(Dieser Einwand scheint mir berechtigt zu sein, er deutet an, daß der angegebene Wert 40 kcal wenigstens um etwa 16 kcal verkleinert werden muß. Anm. d. Verf.) 2. Die von Joos und Hüttig benutzten Moissanschen Dichtemessungen seien nicht zuverlässig.

Kasarnowsky geht von der Tatsache aus, daß die Gitterenergie eines Alkalisalzes sich nur unwesentlich ändert, wenn man ein Alkaliion mit Achterschale durch Li^+ ersetzt. Daraus schließt er, daß das Ersetzen eines Halogenions mit Achterschale durch H^- die Gitterenergie auch nicht wesentlich ändert. Vorausgesetzt ist dabei natürlich gleicher Gittertypus sowie auch gleiches Molekularvolumen, für das man sonst nach dem Gesetze: Gitterenergie proportional zu $V^{-1/3}$, korrigieren muß.

Für die Berechnung verwendet er aber LiH, CaH_2 und BaH_2, deren Dichten einwandfrei bestimmt sind, und außerdem NaH, dessen Molekularvolumen er mit Hilfe einer Interpolation nach einem Gesetz bestimmt, das für die Alkalihalogenide gilt. Er erhält in dieser Weise ein Molekularvolumen, das viel kleiner ist als das von Joos und Hüttig angenommene. Seine vier Bestimmungen stimmen dann gut überein. Er kommt aber zu dem merkwürdigen Ergebnis, daß die Elektronenaffinität negativ ist, nicht wie bei den Halogenen positiv, nämlich, wenn wir wieder $D_H = 50$ setzen,

$$E_H = -12 \text{ kcal/Mol}.$$

Das negative H-Ion sollte also nur im Hydridgitter stabil sein und die Kristallbildung nach dem Prinzip „Energie auf Kredit“ vor sich gehen. Daß dies Resultat falsch ist, folgt ja ohne weiteres aus der Tatsache, daß H^- in Kanalstrahlen auftritt.

Joos und Hüttig bemerken hierzu, daß das Heranziehen von LiH, CaH_2 und BaH_2 den gemachten Voraussetzungen nicht entspricht, und daß außerdem das kleine Li-Ion und die doppelt geladenen Erdalkalionen das große H^--Ion stark deformieren müssen. Die große Diskrepanz bei NaH dagegen rührt nur von verschiedenen Annahmen über die Dichte her. Da eine röntgenographische Bestimmung der Gitterkonstante des NaH von Brodkorb die Moissanschen Dichtebestimmungen bestätigt hat, rechnen sie mit diesem Wert nach Kasarnowskys Methode und finden, ($D_H = 50$),

$$E_H = 25 \text{ kcal/Mol}.$$

Kasarnowsky verteidigt noch seine Annahme über die Dichte von NaH und stützt sich dabei auf neue pyknometrische Dichtemessungen, die er gemeinsam mit Proskurnin ausgeführt hat, und die zu dem Wert

$$E_H = -1 \text{ kcal/Mol}$$

führen. Wie man sieht, ist diesen verschiedenen Resultaten nicht leicht etwas Bestimmtes zu entnehmen. Es scheint mir jedoch, daß die röntgenographischen Messungen von Brodkorb ziemlich entscheidend sind, und daß der letzte von Joos und Hüttig angegebene Wert somit der beste sein muß und wenigstens etwas über die Größenordnung von E_H aussagen kann. Dies wird auch durch meine Rechnungen bestätigt, die den Wert $E_H = 16$ kcal/Mol ergeben. Der Unterschied, 9 kcal/Mol, entspricht einem Fehler in der Gitterenergie von 4 bis 5 %.

L. Pauling* hat von der theoretischen Seite her eine direkte Bestimmung von E_H versucht. Er setzt die Energie der Zweielektronengebilde H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. in der Form

$$W = -2Rh(Z-s)^2. \tag{3}$$

an, wo s eine gemeinsame Abschirmungskonstante, $s = 0{,}295$, ist, die er mit Hilfe der bekannten Ionisierungsenergie von He bestimmt hat. Für die Ionisierungsspannungen bzw. Elektronenaffinität können wir daher schreiben

$$E = Rh(Z^2 - 1{,}18\,Z + 0{,}17405), \tag{4}$$

welches die Elektronenaffinität $E_H = -1{,}85$ kcal/Mol liefert. Diese Formel ist deshalb interessant, weil sie gewissermaßen eine systematische Reihenentwicklung der Energie nach fallenden Potenzen von Z andeutet, und wenn ihm die Ionisierungsspannung von Li^+ genau bekannt gewesen wäre, würde er leicht auf den richtigen Wert von E_H extrapoliert haben können. Nur mit Hilfe von He muß das Resultat natürlich schlecht werden.

Eine solche systematische Reihenentwicklung nach fallenden Potenzen von Z ist gerade, was ich bei der Berechnung der Energie von H^-, He, Li^+, Be^{++} usw. herangezogen habe. In dem zitierten Aufsatz in „Die Naturwissenschaften" habe ich die Formel angegeben

$$E = Rh\left(Z^2 - \frac{5}{4}Z + 0{,}31455 - \frac{0{,}0147}{Z}\right), \tag{5}$$

welche eine Interpolationsformel zwischen den theoretischen Werten für He, $Z = 2$ und $Z = \infty$ darstellt. Die beiden ersten Glieder sind dabei exakt, das dritte auch exakt bis auf höhere Dezimalen. Das vierte Glied, das gewissermaßen alle weiteren Glieder in sich aufgenommen hat, ist so bestimmt, daß eine Kurve, nach Z aufgetragen, durch den berechneten

* L. Pauling, Phys. Rev. **29**, 285, 1927.

Punkt für Helium hindurchgeht. Eine Extrapolation nach $Z = 1$ liefert die positive Elektronenaffinität

$$E_H = 0{,}675 \text{ Volt},$$

welche trotz der Extrapolation sehr genau ist. Eine genauere direkte Berechnung liefert den Wert

$$E_H = 0{,}700 \pm 0{,}015 \text{ Volt}, \tag{6}$$

oder in thermischem Maße

$$E_H = 16 \text{ kcal/Mol}. \tag{7}$$

Bei der theoretischen Berechnung dieser Größe können wir ohne weiteres die Formeln der früher zitierten Arbeit* benutzen. In Rh ausgedrückt wird die Gesamtenergie durch den Minimalwert von

$$\frac{k^2 M - k L}{N} = \text{Min} = \lambda \tag{8}$$

gegeben. M, L, N sind dabei näher anzugebende quadratische Formen in den Entwicklungskoeffizienten einer systematischen Reihenentwicklung. k ist eine Größe, die man eigentlich beliebig wählen darf, und $k = 1$ entspricht den gewöhnlichen Störungsrechnungen. Bei passender Wahl von k kann man eine schnellere Konvergenz erzielen, und diese günstige Wahl von k ist automatisch für jede Näherung erfüllt, wenn man k mit Hilfe der Minimumforderung eliminiert, d. h. $k = \frac{L}{2M}$ setzt. Dann wird die wellenmechanisch definierte kinetische Energie, die durch $\frac{k^2 M}{N}$ gegeben ist, gerade gleich der Hälfte der entsprechenden potentiellen Energie $-\frac{kL}{N}$ (bis auf das Vorzeichen). Statt (8) erhält man daher

$$-\frac{L^2}{4NM} = \text{Min} = \lambda. \tag{9}$$

Die quadratischen Formen M und N sind genau wie bei Helium definiert [Gleichung (15) der zitierten Heliumarbeit. In dem Ausdruck für N ist leider ein Faktor $\frac{1}{8}$ herausgefallen!]. In L soll man dagegen $\frac{1}{4}(s^2 - t^2)$ durch den allgemeineren Ausdruck $\frac{1}{2Z}(s^2 - t^2)$ ersetzen. In der dritten Näherung ergibt sich dann der Ausdruck

$$\left.\begin{aligned} L = 16 - 5/Z + (120 - 32/Z)c_1 + (\ 192 - \ 36/Z)c_2 \\ + (288 - 70/Z)c_1^2 + (1120 - 192/Z)c_1 c_2 \\ + (2304 - 312/Z)c_2^2 \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

* ZS. f. Phys. 54, 347, 1929.

und bei $Z = 1$ erhalten wir daher statt Gleichung (19) der He-Arbeit:

$$\left.\begin{aligned} M &= 8 + 50c_1 + 96c_2 + 128c_1^2 + 584c_1c_2 + 1920c_2^2, \\ L &= 11 + 88c_1 + 156c_2 + 218c_1^2 + 928c_1c_2 + 1992c_2^2, \\ N &= 4 + 35c_1 + 48c_2 + 96c_1^2 + 308c_1c_2 + 576c_2^2. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

In der ersten Näherung finden wir

$$\lambda = -\frac{5{,}5^2}{4 \cdot 8} = -0{,}9454,$$

in der zweiten Näherung ergibt sich das Minimum bei $c_1 = 0{,}3$,

$$\lambda = -\frac{28{,}51^2}{23{,}14 \cdot 34{,}52} = -1{,}0176,$$

und in der dritten Näherung bei $c_1 = 0{,}2$, $c_2 = 0{,}05$,

$$\lambda = -\frac{29{,}69^2}{21{,}76 \cdot 38{,}56} = -1{,}0506.$$

Dieser Wert entspricht einer Elektronenaffinität

$$E_H = 0{,}0506 \cdot 13{,}54 \text{ Volt} = 0{,}685 \text{ Volt}.$$

Es ist nicht nötig, die Rechnungen hier durch weitere Näherungen zu erschweren. Die allgemeinen Rechnungen zeigen nämlich, daß bei jeder weiteren Näherung die Änderung des Eigenwertes λ für jedes Z ungefähr gleich groß ist, bei kleinen Z relativ natürlich viel größer als bei hohen Z-Werten, in absolutem Maße aber ein wenig kleiner, wie die folgende Tabelle zeigt. In dieser Tabelle ist der Unterschied zwischen dem genauest erhaltenen Grenzwert, den ich mit E_{ex} bezeichne, und verschiedenen Näherungswerten aufgetragen. E_0 bedeutet den Wert, den eine einfache Störungsrechnung liefert und der bei Wasserstoff der negativen Elektronenaffinität $-\frac{1}{4}Rh = -3{,}385$ Volt entspricht.

	Be^{++} Volt	Li^{+} Volt	He Volt	H^{-} Volt
$E_0 - E_{ex}$	4,21	4,19	4,16	4,10
$E_1 - E_{ex}$	1,57	1,55	1,52	1,46
$E_2 - E_{ex}$	0,05	0,04	0,03	0,03

Aus dieser Tabelle können wir mit Sicherheit schließen, daß der exakte Grenzwert von E_H den in der dritten Näherung gefundenen

Näherungswert nicht um mehr als 0,03 Volt übersteigt, und die letzte Spalte ist unter der Voraussetzung $E_H = 0{,}685 + 0{,}03$ Volt $= 0{,}715$ Volt hinzugefügt. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms ergibt sich also zwischen den Grenzen

$$E_H = 0{,}700 \pm 0{,}015 \text{ Volt}, \tag{6a}$$

oder in thermischem Maße

$$E_H = 16 \text{ kcal/Mol}. \tag{7a}$$

In diesem Werte stecken keine unsicheren Größen, und da die Konvergenz des Rechenverfahrens gesichert ist, ist der Wert richtig, wenn die Schrödingersche Wellengleichung auch für Mehrelektronenprobleme gültig ist, was wohl niemand jetzt mehr bezweifelt. Aus diesem Wert lassen sich nun viel genauere Werte für die Gitterenergien der Alkalihydride ableiten, worauf nicht eingegangen werden soll. Auch scheint es mir, daß diese Hydride gerade einen passenden Angriffspunkt bilden für eine auf atomtheoretischer Grundlage exakte Berechnung von Gitterenergien der Kristalle.

Oslo, Universitetets Fysiske Institutt, Januar 1930.

Die Auslöschung der Natriumfluoreszenz durch Fremdgas.

Von J. G. Winans*, zurzeit in Göttingen.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930.)

NaJ- und NaBr-Dampf wurde mit ultraviolettem Licht bestrahlt und die Intensität der dabei beobachteten Natriumfluoreszenz in Abhängigkeit vom Druck der Zusatzgase beobachtet. Als Zusatzgas wurden Br_2, CO_2, N_2, H_2, Ar und Ne-He-Gemisch verwandt. Die Intensität wird stärker ausgelöscht durch Br_2 und CO_2, die mit Natriumdampf reagieren, während sie durch Wasserstoff und Stickstoff, die mit Natriumdampf nicht merklich reagieren, weniger ausgelöscht wird. Nimmt man an, daß jeder Zusammenstoß eines angeregten Natriumatoms mit einem Gasmolekül zur Auslöschung führt, so läßt sich die Summe der Wirkungsradien (σ) für Na′ im Zusammenstoß mit den verschiedenen zugesetzten Gasmolekülen angeben. Innerhalb der Fehlergrenzen ist σ für Na′ im Zusammenstoß mit H_2 unabhängig von der Geschwindigkeit des Na′-Atoms. Für Na′ im Zusammenstoß mit Br_2 wurde ein größerer Wert für σ bei kleineren Geschwindigkeiten als bei höheren Geschwindigkeiten gefunden. Die Werte von σ, die für Na′ im Zusammenstoß mit H_2 und N_2 aus diesen Experimenten berechnet wurden, sind wesentlich kleiner als die aus den Messungen von Mannkopff ermittelten.

Die Auslöschung der Quecksilber- und Natriumresonanzstrahlung durch Zusatz fremder Gase wurde bislang gemessen von Wood, Cario, Stuart und Mannkopff**. Es ergab sich, daß die Auslöschung der Quecksilberresonanz durch chemisch inaktive Gase viel kleiner ist als durch H_2 und CO, und daß Stickstoff, der für die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz wenig wirksam ist, bei Natriumfluoreszenz stark auslöscht. Nach der Quantentheorie beruht die Auslöschung auf Stößen zweiter Art zwischen angeregtem Quecksilber oder Natriumatomen und den zugesetzten Gasmolekülen. Um den Unterschied in der Auslöschung durch verschiedene Gase zu erklären, machte man die Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit für Stöße zweiter Art verschieden ist für verschiedene Fremdgase, daß aber der Wirkungsradius des angeregten Atoms konstant ist. Setzt man die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Zusammenstoß ein auslöschender ist, gleich 1 für das am stärksten auslöschende Gas, so findet man, daß angeregtes Quecksilber und angeregtes Natrium Wirkungsdurchmesser haben, die 1,9-*** bzw. 4,3 mal**** größer sind als die Werte, die sich aus der kinestischen Gastheorie ergeben. Die Experimente

---

* U. S. National Research Fellow.

** P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz, S. 123; Franck-Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stöße, S. 223.

*** E. Gaviola, Phys. Rev. **33**, 309, 1929; **34**, 1373, 1929.

**** R. Mannkopff, ZS. f. Phys. **36**, 315, 1926.

über Auslöschung der Natriumfluoreszenz konnten bisher nur mit solchen Gasen durchgeführt werden, die nicht chemisch mit Natrium reagieren. Bei der hier verwendeten Methode dagegen konnten sowohl Gase benutzt werden, die mit Natrium reagieren, als auch der Einfluß der Relativgeschwindigkeit der sich treffenden Moleküle auf die Häufigkeit der Stöße zweiter Art studiert werden.

Terenin* fand, daß der Dampf von Natriumjodid bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 2450 bis 1900 Å eine gelbe Fluoreszenz zeigt, deren Spektrum nur die *D*-Linien aufweist. Weitere Experimente über diese Erscheinung von Kondratjew**, Hogness und Franck*** und Mitchell**** zeigten, daß die Natriumjodidmoleküle bei der Absorption

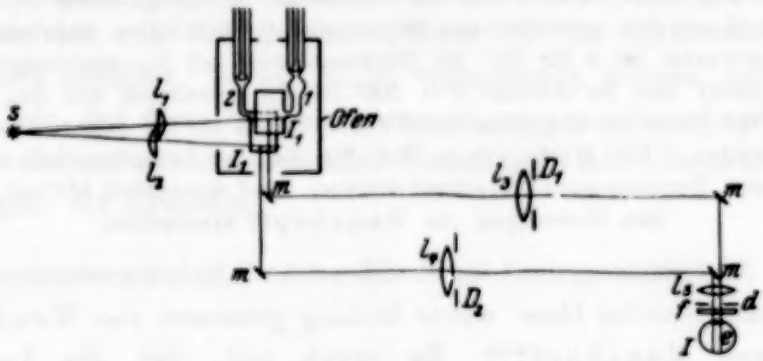


Fig. 1.

von Licht in einem Elementarprozeß in ein angeregtes Natriumatom und ein normales Jodatom dissoziiert werden. Wenn das Quant des absorbierten Lichts größer ist als die betreffende Dissoziationsarbeit, so wird die Überschußenergie in kinetische Energie der sich trennenden Atome umgeformt. Die Richtung der Atombewegung ist dabei unabhängig von der Richtung des elektrischen Vektors des anregenden Lichts, und die Fluoreszenzstrahlung ist weniger als 10 % polarisiert.

In den vorliegenden Experimenten wurde die Intensität der Natriumfluoreszenz, wie sie im Natriumjodiddampf angeregt wurde, gemessen als Funktion des Druckes von zugesetzten Fremdgasen. Da kein festes Natrium anwesend ist, konnten auch Gase, die mit Natrium, jedoch nicht mit Natriumjodid reagieren, angewandt werden. Auch konnte die Auslöschung von langsamen und schnellen Natriumatomen verglichen werden, indem zur Anregung verschiedene Wellenlängen verwandt wurden.

---

* A. Terenin, ZS. f. Phys. **37**, 98, 1926; **44**, 713, 1927.
** V. Kondratjew, ebenda **38**, 191, 1926.
*** T. R. Hogness und J. Franck, ebenda **44**, 26, 1928.
**** A. C. G. Mitchell, ebenda **49**, 228, 1928.

Die experimentelle Anordnung ist in Fig. 1 wiedergegeben. Die Quarzrohre 1 und 2 waren in einem elektrischen Ofen übereinander angeordnet. Sie konnten verschlossen werden durch eingeschliffene Quarzstopfen, die durch Federn angepreßt wurden. Um Gase zuzulassen, wurden diese Verschlüsse magnetisch geöffnet. Der Ofen war durch Doppelfenster aus geschmolzenem Quarz abgeschlossen. Einige Windungen Chromnickeldraht, in Serie mit dem Ofen geschaltet, dienten dazu, Niederschläge an den Fenstern der Quarzgefäße zu vermeiden. S ist ein kondensierter Funken von hoher Intensität zwischen Cadmium-, Zink- oder Aluminiumelektroden. Von S aus fällt das Licht durch zwei einander teilweise überdeckende Quarzlinsen l_1 und l_2 auf die Rohre 1 und 2 und regt die Fluoreszenz an. Beide Quarzrohre enthielten Natriumjodid als Bodenkörper. Das Fluoreszenzlicht aus 1 und 2 wurde von den Spiegeln m durch die Linsen l_3 und l_4 zum Okular l_5 und schließlich ins Auge e reflektiert. Die Brennweite der Linsen l_3 und l_4 betrug 29 cm, die von l_5 5 cm, f ist ein gelbes Wrattenfilter, das das blaue Streulicht vom Funken ausschalten sollte. Die Intensität des Fluoreszenzlichtes, das nach e gelangt, konnte meßbar geändert werden durch Irisblenden D_1 und D_2. Die Intensität I der Bilder auf der Netzhaut des Auges ist proportional der Fläche der Blenden, solange die Austrittspupille der optischen Anordnung kleiner ist als die Pupillenöffnung des beobachtenden Auges. Der Beobachter sieht dann zwei gelbe Flächen übereinander. Die Aufgabe ist, die Schwächung festzustellen, welche im Rohr 1 durch Gaszusatz hervorgerufen wird. Um die Photometrierung möglichst bei gleichbleibender Helligkeit durchzuführen, wurde folgendermaßen verfahren. Die Intensität des unteren Rohres (ohne Gaszusatz) wurde mit Hilfe der Blende D_2 auf einen niedrigen gut meßbaren Wert gebracht. Dann wurde Gas in das Rohr 1 gelassen und die Intensität des nunmehr von ihm ausgehenden Lichtes durch D_1 auf dieselbe Helligkeit gebracht. Wenn I die Intensität der Bilder auf der Netzhaut ist und I_1 und I_2 die Intensitäten in den Rohren 1 und 2, dann ist

$$I = k_1 I_1 D_1^2 = k_2 I_2 D_2^2,$$

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{k_2}{k_1} \left(\frac{D_2}{D_1}\right)^2.$$

I_1/I_2 wird für verschiedene Drucke des Fremdgases gemessen und in Prozenten des Intensitätsverhältnisses I_1/I_2 für $p = 0$ angegeben. Dabei fällt k_2/k_1 heraus. Da beide Rohre von gleichen Funken beleuchtet werden, sind Intensitätsänderungen des Funkens ohne Einfluß. Nötig ist, daß das Auge stets in derselben Stellung für jede Beobachtung gehalten wird. Dies wurde erreicht durch eine Blende d (4 mm) und eine fest

einstellbare Kinnraste. Das störende rote Licht der Ofenwandungen wurde wesentlich abgeschwächt durch Anwendung der in Fig. 1 wiedergegebenen Form der Quarzrohre und den Gebrauch von Quarzfenstern in der Hinterwand des Ofens. Die Quarzfenster strahlen bei 600° so wenig Licht aus, daß auf diese Weise ein schwarzer Hintergrund hergestellt werden konnte.

Der Wasserstoff wurde durch ein Palladiumrohr eingeführt, das in einer Atmosphäre von Wasserstoff elektrisch geheizt wurde. Stickstoff wurde hergestellt durch Erhitzen von NaN_3 im Vakuum, CO_2 durch Erhitzen von Na_2CO_3. Argon und Neon-Heliumgemisch wurde uns

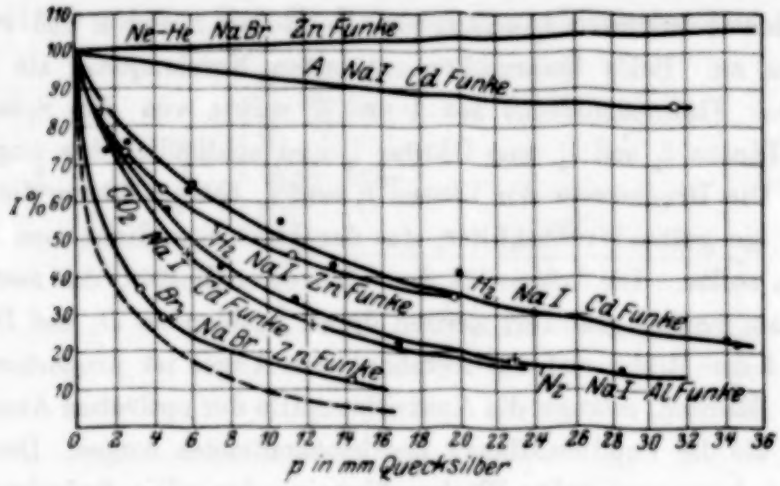


Fig. 2.

freundlicherweise von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, Höllriegelskreuth bei München, zur Verfügung gestellt. Reines Brom wurde durch Destillation im Vakuum aus dem handelsüblichen flüssigen Brom gewonnen. Die Drucke wurden im allgemeinen mit einem Mc Leodmanometer und einem gewöhnlichen Quecksilbermanometer gemessen. Verschiedene Bromdrucke wurden hergestellt durch Eintauchen eines Ansatzrohres mit flüssigem Brom in Kältebäder (schmelzendes Quecksilber, und Kältemischungen von NaCl und $CaCl_2$). Die Temperaturen wurden mit einem Pentanthermometer gemessen und die zugehörigen Drucke den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen. Die Intensität der Fluoreszenz in Prozenten der ursprünglichen Intensität ohne Gaszusatz wurde aufgetragen in Abhängigkeit vom Druck des Zusatzgases (Fig. 2). CO_2 und Br_2, die mit Natrium reagieren, zeigen stärkere Auslöschung als H_2 und N_2, die mit Natrium nicht reagieren. Der Unterschied in der Auslöschung zwischen CO_2 und N_2 ist an sich nicht so groß, als man erwarten sollte, wenn die Reaktionsfähigkeit eine bedeutende Rolle bei

der Auslöschung der Natriumfluoreszenz durch CO_2 spielen würde. Um eine mögliche Reaktion zwischen Salz und Zusatzgas zu vermeiden, wurde die Auslöschung durch Brom für die Fluoreszenz von NaBr untersucht. Jede Reaktion kann nur NaBr-Moleküle geben und die Konzentration von NaBr bleibt daher ungeändert. NaBr zeigt starke Fluoreszenz bei der Anregung mit Zinkfunken bei 650° C. Bei dieser Temperatur wirkte die rote Strahlung des Ofens etwas störend, so daß die Auslöschung etwas zu klein gemessen wurde. Die Intensität der Streustrahlung wurde näherungsweise bestimmt durch Abblenden des anregenden Lichtes für das Rohr 1 und Vergleich der Ofenstrahlung vom Rohr 1 mit dem Fluoreszenzlicht in Rohr 2. Dementsprechend wurde die Korrektion der Ablesungen durchgeführt. Die Korrektur ist nicht genau, da hier die zu vergleichenden Lichtquellen etwas verschiedene Farbe haben. Die korrigierte Kurve ist in Fig. 2 gestrichelt eingetragen. Die Auslöschung durch Wasserstoff war stärker bei Anregung mit Zink als mit Cadmiumfunken. Beide Kurven sind in Fig. 2 wiedergegeben. Die NaBr-Fluoreszenz wurde durch Br_2 stärker bei Anregung mit Aluminiumfunken als bei Anregung mit Cadmiumfunken ausgelöscht. Bei 3,2 mm Bromdruck war die Intensität 43 ± 2 % bei Anregung mit Cadmiumfunken und 38 ± 1 % bei Anregung mit Aluminiumfunken. Die hauptsächlich bei der Anregung wirksamen Wellenlängen in diesem Funken sind 2320 bis 2144 für Cadmium, 2139 bis 2026 für Zink und 1990 bis 1935 für Aluminiumfunken. Die Auslöschung ist in beiden Fällen größer für schnelle als für langsame angeregte Natriumatome.

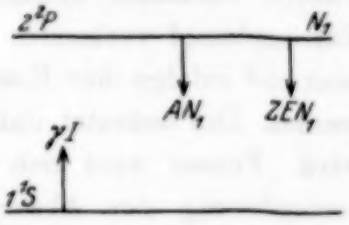


Fig. 3.

Stern und Volmer*, Turner**, Foote*** und Gaviola****, Klumb und Pringsheim† haben Gleichungen abgeleitet für die Auslöschung der Quecksilberfluoreszenz durch Luft und Wasserstoff. Eine ähnliche Theorie kann für die Auslöschung der Fluoreszenz im NaJ oder NaBr angewandt werden. Wir nennen mit Gaviola die Zahl der Lichtquanten, die pro Sekunde absorbiert werden, γI, und N_1 die Zahl der angeregten Natriumatome, die sich im $2\,^2P$-Zustand des Natriums befinden (Fig. 3). Die Zahl der

* O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
** L. A. Turner, Phys. Rev. **23**, 464, 1924.
*** P. D. Foote, ebenda **30**, 288, 1927.
**** E. Gaviola, l. c.
† H. Klumb und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **52**, 610, 1929.

angeregten Atome, die in der Sekunde ihre Energie durch Strahlung verlieren, ist $A N_1$. $A = \frac{1}{\tau}$, wobei τ die mittlere Lebensdauer eines angeregten Natriumatoms ist für den Fall, daß kein Fremdgas beigemischt ist. Die Zahl der angeregten Atome, die in der Sekunde ihre Energie durch Zusammenstöße verlieren, ist ZEN_1, wo Z die Zahl der Zusammenstöße ist, die ein angeregtes Natriumatom pro Sekunde erleidet, und E die mittlere Ausbeute an wirksamen Stößen ist. Im Gleichgewicht ist

$$\gamma I = A N_1 + Z E N_1, \tag{1}$$

ohne Zusatzgas ist

$$\gamma I = A N_0,$$

wobei N_0 jetzt die Zahl der angeregten Atome im $2\,^2P$-Zustand bedeutet.

$$I = \frac{N_1}{N_0} = \frac{1}{1 + \frac{ZE}{A}}. \tag{2}$$

I ist die Intensität der Fluoreszenz, bezogen auf die Intensität ohne Zusatzgas.

Bei dieser Überlegung wurden der $2\,^2P_0$- und $2\,^2P_1$-Zustand des Natriums als ein einziger angesehen und damit die Übergänge zwischen beiden Zuständen, die durch Stöße zweiter Art verursacht werden können, vernachlässigt. Ein Fehler entsteht hierdurch nicht, da die exaktere Theorie ebenfalls dieselbe Gleichung (2) ergibt. Da praktisch kein Natriumdampf vorhanden ist, können Fehler infolge sekundärer Fluoreszenz und infolge der Reabsorption des Fluoreszenzlichtes vernachlässigt werden. Das bedeutet, daß f in der Theorie von Foote und Gaviola $= 1$ wird. Ferner wird sich die Intensität nicht ändern bei einer Druckverbreiterung der Absorptionslinie, da die Fluoreszenz durch Licht angeregt wird, das bereits in ein Gebiet kontinuierlicher Absorption fällt. Nach der kinetischen Theorie ist

$$Z = p \sigma^2 2666{,}6 \sqrt{\frac{2 \pi n}{kT}\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2}\right)}. \tag{3}$$

p ist der Druck des Zusatzgases in Millimeter Quecksilber, n die Zahl der Moleküle pro Mol, k die Boltzmannkonstante, T die absolute Temperatur, σ die Summe der mittleren Wirkungsradien von angeregten Natriumatomen und den zugesetzten Gasmolekülen. M_1 und M_2 sind die Molekulargewichte des Natriums und des zugesetzten Fremdgases. Z ist die Zahl der Zusammenstöße zwischen einem Natriumatom und den Fremdgasmolekülen pro Sekunde, wenn die Geschwindigkeit der Moleküle

gegeben ist durch die Temperatur T. Diese Formel paßt auf das vorliegende Experiment nicht ohne weiteres, da die Geschwindigkeit der Natriumatome hier durch die Frequenz des anregenden Lichtes und nicht durch die Temperatur bestimmt wird. Die Anregung der Fluoreszenz in NaJ oder in NaBr erfolgt hauptsächlich durch eine starke Gruppe von Funkenlinien, so daß Natriumatome mehrerer verschiedener, jedoch scharf bestimmter Geschwindigkeiten auftreten. Wir wollen jedoch diese Geschwindigkeitsverteilung durch die Annahme einer Maxwellverteilung angenähert darstellen. Zur genauen Durchführung der Rechnung müßten die wirklichen Intensitäten der Funkenlinien und ihre Absorption durch NaJ und NaBr quantitativ bekannt sein. Unsere Annäherung ist äquivalent mit der Annahme, daß die Natriumatome eine höhere Temperatur besitzen als die Moleküle des Zusatzgases. Statt dessen kann man auch sagen, daß beide Gase die gleiche Temperatur hätten, dagegen das Natriumgas sich verhält, als ob es ein niedriges Molekulargewicht αM_1 besäße. Hierbei ist α aus der kinetischen Energie der Natriumatome folgenderweise zu berechnen. Wenn v_1 die mittlere Geschwindigkeit der Natriumatome bei der Temperatur T, und v die wirkliche Geschwindigkeit der Na'-Atome nach der Dissoziation von NaJ oder NaBr durch Lichtabsorption ist, dann ist die mittlere thermische Energie

$$\frac{1}{2}\frac{M_1}{n}v_1^2 = \frac{1}{2}\frac{\alpha M_1}{n}v^2$$

und

$$\alpha = \frac{\frac{1}{2}\frac{M_1}{n}v_1^2}{\frac{1}{2}\frac{M_1}{n}v^2}. \qquad (4)$$

α ist also das Verhältnis der mittleren thermischen Energie bei der Temperatur T^0 zur mittleren kinetischen Energie des Natriumatoms. Die gesamte mittlere kinetische Energie des Natriumatoms und Bromatoms nach der Dissoziation entspricht der mittleren Energie des anregenden Lichtquants abzüglich der Dissoziationsenergie von NaJ oder NaBr, sowie des Betrages von 2,09 Volt, der zur Anregung des Natriumatoms in dem $2\,^2P$-Zustand verwandt wird. Die Dissoziationsenergie ist aus den Untersuchungen von Beutler und Polanyi* bekannt mit 2,99 Volt für NaJ und 3,73 Volt für NaBr. Die Werte für α sind in Tabelle 1, Spalte 4,

* H. Beutler und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **44**, 404, 1928.

zusammengestellt. Ersetzt man in Formel (3) M_1 durch αM_1 und setzt es in Formel (2) ein, so ergibt sich

$$\frac{1}{I} = \sigma^2 K p + 1, \tag{5}$$

wo

$$K = 2666{,}6 \frac{E}{A} \sqrt{\frac{2\pi n}{kT}\left(\frac{\alpha M_1 + M_2}{\alpha M_1 \cdot M_2}\right)}$$

ist. Gleichung (5) ergibt eine gerade Linie mit der Neigung $\sigma^2 K$. Die experimentell sich ergebenden Werte von $1/I$ sind aufgetragen in Abhängigkeit vom Druck des Zusatzgases in Fig. 4. Mit einer Ausnahme

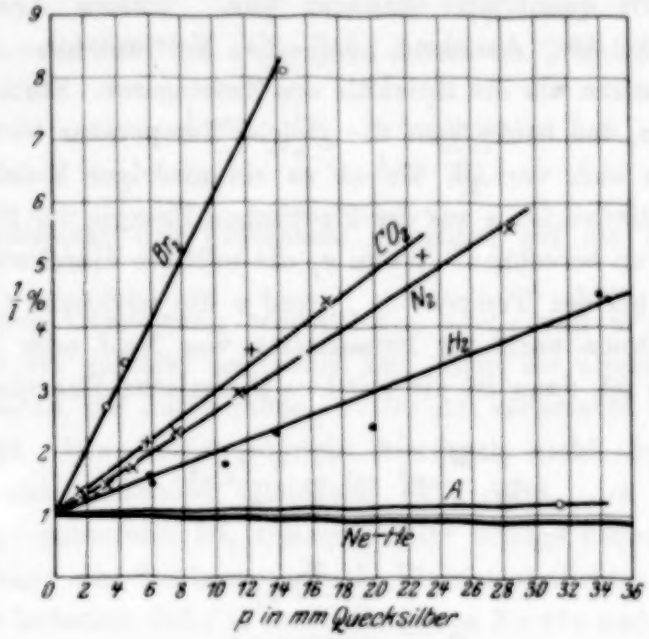


Fig. 4.

liegen alle Werte auf einer Geraden innerhalb der Fehlergrenzen. Für die Auslöschung durch H_2 bei Anregung mit Zinkfunken (nicht aufgetragen in Fig. 4) ändert sich die Neigung mit wachsendem Druck von 0,142 bis 0,85. Setzt man nach Ladenburg und Minkowski*

$$\frac{1}{A} = 1{,}15 \cdot 10^{-8}, \text{ wie } N = 6{,}03 \cdot 10^{23},$$

$k = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$, $E = 1$, $T = 828$ für NaJ, $T = 918$ für NaBr und die Werte der Atomradien, und für α die Werte aus Tabelle 1, Spalte 4, ein, so läßt sich der effektive Radius für Na' für Zusammenstoß mit verschiedenen Gasen berechnen. Man erhält die Werte, die in

* R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **6**, 153, 1921.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Salz	Gas	Funke	α	Neigung Fig. 4	$\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$ cm	Radien (Innere Reibung) σ_2 cm	Effektiver Radius von Na' σ_1 cm	Werte für σ nach Mannkopff cm
Na Br	Br_2	Zn	0,85	0,51	$11{,}2 \cdot 10^{-8}$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	$9{,}2 \cdot 10^{-8}$	—
Na Br	Br_2	Cd	1,29	0,85* $\pm$ 0,05	$15{,}9 \pm 0{,}5 \cdot 10^{-8}$	2,0	13,9	—
Na Br	Br_2	Zn	0,85	0,80* $\pm$ 0,03	$14{,}1 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-8}$	2,0	12,1	—
Na Br	Br_2	Al	0,214	1,00* $\pm$ 0,02	$11{,}4 \pm 0{,}1 \cdot 10^{-8}$	2,0	9,4	—
Na J	CO_2	Cd	0,182	0,194	$4{,}6 \cdot 10^{-8}$	1,6	3,0	—
Na J	N_2	Al	0,068	0,166	$3{,}38 \cdot 10^{-8}$	1,58	1,80	$9{,}5 \cdot 10^{-8}$
Na J	H_2	Cd	0,182	0,100	$2{,}56 \cdot 10^{-8}$	1,09	1,49	$5{,}3 \cdot 10^{-8}$
Na J	H_2	Zn	0,097	0,142	$2{,}87 \cdot 10^{-8}$	1,09	1,73	—
				0,085	$2{,}22 \cdot 10^{-8}$		1,13	—
Na J	A	Cd	0,182	0,006	$0{,}8 \cdot 10^{-8}$	1,43	—	—
Na Br	Ne—He	Zn	0,85	0,000	$0{,}00 \cdot 10^{-8}$	—	—	—

der achten Spalte der Tabelle 1 angeführt sind. Der Wert von α ist abhängig von der Wahrscheinlichkeit E dafür, daß ein Zusammenstoß ein Stoß zweiter Art ist. Wenn ein angeregtes Natriumatom mehrere Zusammenstöße erlebt, bevor es zu einem auslöschenden Stoß zweiter Art gelangt, dann wird es den größten Teil seiner kinetischen Energie abgeben, bevor es zum auslöschenden Zusammenstoß kommt. E wurde für alle Gase gleich 1 gesetzt, also die Annahme gemacht, daß schon der erste Zusammenstoß stets ein auslöschender Stoß zweiter Art ist. Unter dieser Annahme wurden die entsprechenden Werte von σ berechnet. σ war die Summe der mittleren Wirkungsradien des angeregten Natriumatoms und des zugesetzten Gasmoleküls. Auch σ mag von α abhängen, d. h. für verschiedene Geschwindigkeiten der angeregten Natriumatome können die Wirkungsradien verschieden sein. Für Na, angeregt im Zusammenstoß mit Br_2, ist σ größer bei Anregung mit Cadmiumfunken als bei Anregung mit Zinkfunken, und wiederum größer bei Anregung mit Zinkfunken als bei Anregung mit Aluminiumfunken, d. h. mit anderen Worten, der wirksame Radius von Na' im Zusammenstoß mit Brom ist bei niedriger Geschwindigkeit größer als bei hoher. Dagegen liegen die Werte von σ für Na' im Zusammenstoß mit H_2 bei Anregung mit Cadmiumfunken im Gebiet der Werte, wie sie für die Anregung durch Zinkfunken berechnet wurden. Die Werte von σ für Na' im Zusammenstoß mit H_2 bei Anregung mit Zinkfunken nehmen ab mit zunehmendem Wasserstoffdruck. Dies mag Zufall sein oder es bedeutet, daß σ verschieden ist für

* Diese Werte sind für Ofenstrahlung korrigiert.

verschiedene Gasdrucke. Die Genauigkeit der Messung ist zu klein, um diese Frage entscheiden zu können.

Die Werte von σ für Zusammenstöße mit N_2 und H_2 nach den Messungen von Mannkopff sind 2,6- bzw. 2,0 mal größer als die Werte, die sich aus unserer Messung ergeben. Zur Deutung dieser Abweichung kann man mehrere Einflüsse heranziehen, die infolge der in beiden Fällen verschiedenen Versuchsanordnung die Ergebnisse der Messung verschieden beeinflussen konnten. Im vorliegenden Experiment wird die Natriumfluoreszenz stets auch ausgelöscht durch Na J- oder Na Br-Moleküle, geradeso wie durch das Zusatzgas. Badger* konnte zeigen, daß die Auslöschung durch zwei Gase zusammen nicht additiv ist. Aus einer Extrapolation der Dampfdruckkurve mit Werten, die den Tabellen von Landolt und Börnstein entnommen sind, ergab sich der Druck von Na J zu 0,08 mm und für Na Br zu 0,06 mm für unsere Messungen. Eine beobachtbare Auslöschung sollte also bei diesen Drucken nicht erwartet werden.

Eine weitere Fehlerquelle beruht auf der Tatsache, daß die Na J- und Na Br-Moleküle langsam zu den kälteren Teilen des Ofens diffundieren. Wird nun ein Gas hinzugefügt, so wird die Diffusion stark behindert und die Dampfdichte wird jetzt mehr dem Sättigungsdruck über dem heißesten Teil des Salzes entsprechen. Entsprechend dieser Druckzunahme steigt auch die Intensität der Fluoreszenz und die beobachtete Auslöschung des Gases wird zu niedrig gefunden. Dieser aus verschiedener Diffusion sich ergebende Fehler ist gering, wie die Kurve für Ne–He, Fig. 1, zeigt. 40 mm Ne–He verursachten 8 % Zunahme und 200 mm eine Zunahme von 16 % der Intensität der Na Br-Fluoreszenz. Um ferner Änderungen der Fluoreszenzintensität im Vergleichsrohr auszuschalten, wurden häufig Messungen ohne Zusatzgas ausgeführt. Die Photometeranordnung reproduzierte Intensitäten innerhalb 4 % Genauigkeit. Die scheinbaren Fehler unserer Messungen sind also nicht groß genug, um die Unterschiede zwischen diesen und Mannkopffs Messungen zu erklären.

Mannkopff maß die Auslöschung der primären und sekundären usw. Fluoreszenz, während in unserer Messung nur die Primärfluoreszenz gemessen wurde. Wenn die Auslöschung der Primärfluoreszenz proportional dem Druck p ist, so geht die Auslöschung der sekundären Fluoreszenz proportional zu p^2, der tertiären proportional zu p^3 usw. Man sollte daher eine stärkere Auslöschung für Mannkopffs Messungen erwarten. Ob der

* R. M. Badger, ZS. f. Phys. **55**, 56, 1929.

Effekt jedoch groß genug ist, um die Abweichung zu erklären, erscheint zweifelhaft, da bei der Versuchsanordnung von Mannkopff ein derartig starker Einfluß der sekundären Fluoreszenz nicht wahrscheinlich ist.

Aufrichtigen Dank schulde ich Herrn Professor Franck für die Anregung zu dieser Arbeit und sein ständiges Interesse bei der Durchführung derselben. Ferner möchte ich den Assistenten des Zweiten Physikalischen Instituts, insbesondere Herrn Dr. Cario, herzlichst für manche freundliche Unterstützung danken.

Göttingen, Zweites Physik. Institut d. Universität, Dezember 1929.

Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das K-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels.

Von **Osvald Lundquist** in Lund.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930.)

Vorliegende Arbeit gibt die bisher erhaltenen, experimentellen Resultate einer Untersuchung im K-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels wieder und ist eine Fortsetzung früherer im hiesigen Institut ausgeführter Arbeiten. Die Untersuchung ist auf eine größere Anzahl Sulfide und Sulfate ausgedehnt, und durch Verwendung höherer Dispersion sind die eigenartigen Intensitätsverhältnisse der β_{1x}-Linien näher studiert worden. Durch unmittelbar nacheinander gemachte Aufnahmen der $\beta_1\beta_x$- und $\alpha_1\alpha_2$-Linien des Schwefels in den verschiedenen Verbindungen wurden diese beiden Linienpaare näher untersucht, um einen eventuellen Zusammenhang zwischen den von Bäcklin und Ray entdeckten Verschiebungen des $\alpha_1\alpha_2$-Dubletts und den in den oben erwähnten Arbeiten bei den β-Linien nachgewiesenen Anomalien festzustellen.

Daß die Röntgenemissionsspektren der Elemente niederer Ordnungszahlen von der chemischen Bindung des emittierenden Atoms abhängig sind, ist seit einigen Jahren bekannt. Dies wurde zuerst durch Untersuchungen von Lindh und dem Verfasser über die $K\beta$-Linien der Elemente Chlor, Schwefel und Phosphor experimentell festgestellt*. Arbeiten von Bäcklin** und Ray*** zeigen, daß auch die $K\alpha$-Linien einiger der leichteren Elemente einen ähnlichen Einfluß unterliegen. Spätere Untersuchungen von Ortner**** und Wetterblad† haben die Tatsache weiter bestätigt.

In diesem Zusammenhang sei auch erwähnt, daß Seljakow, Krasnikow und Stellezky†† bei den Elementen Ti bis Ni und S. Eriksson††† bei Cr–Ni Anomalien in den Linienstrukturen der K-Linien gefunden haben. So finden die erstgenannten Verfasser, mit den reinen Elementen auf der Antikathode, daß die $K\beta'$-Linie gleichzeitig mit einer Verbreitung der langwelligen Seite der $K\alpha_1$-Linie erscheint und verschwindet. Diese

---

* A. E. Lindh und O. Lundquist, Ark. f. Mat., Astr. och Fysik **18**, Nr. 14, 34 und 35, 1924. O. Lundquist, ZS. f. Phys. **33**, 901, 1925.

** E. Bäcklin, ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925; ebenda **38**, 215, 1926.

*** B. B. Ray, Phil. Mag. **49**, 168, 1925; ebenda **50**, 505, 1925.

**** G. Ortner, Wiener Ber. **135** [2a], 71, 1926; ebenda **136** [2a], 369, 1927.

† T. Wetterblad, ZS. f. Phys. **42**, 603, 1927; ebenda **49**, 670, 1928. Eine Zusammenfassung dieser Arbeiten findet man in: A. E. Lindh, Handbuch der Experimentalphysik, Band 24, 2. Teil (Röntgenspektroskopie).

†† N. Seljakow, A. Krasnikow u. T. Stellezky, ZS. f. Phys. **45**, 548, 1927.

††† S. Eriksson, ZS. f. Phys. **48**, 360, 1928.

Anomalien sind nach Coster und Druyvesteyn* als eine Multiplettstruktur zu deuten, die bei solchen Elementen zu erwarten ist, wo eine unvollständige innere Elektronenschale vorkommt.

Die von Lindh und Verfasser bei Schwefel ausgeführten Untersuchungen umfaßten außer freiem Schwefel auch noch einige Sulfide und Sulfate als emittierende Substanzen. Bei diesen Untersuchungen fanden wir, daß die Struktur der $K\beta_1$-Linie nicht nur von der emittierenden Schwefelverbindung, sondern auch vom benutzten Antikathodenmaterial abhing. In einigen Fällen traten zwei getrennte β-Linien (β_1 und β_x) auf, in anderen war es dagegen nicht möglich, eine Auflösung zu erhalten. Die dann auftretende Linie, die mit β_{1x} bezeichnet wurde, zeigte eine Feinstruktur von wechselndem Charakter, deren Einzelheiten wir aber, wegen der damals benutzten geringeren Dispersion, nicht näher studieren konnten. Unsere Absicht, die Untersuchungen dann weiter fortzusetzen, mußte aber wegen verschiedener Umstände aufgeschoben werden. Durch freundliches Entgegenkommen des Herrn Privatdozenten Dr. A. E. Lindh ist es mir aber möglich geworden, allein diese Arbeit fortzusetzen.

In der vorliegenden Untersuchung, die nur als vorläufige zu betrachten ist, ist mit höherer Dispersion gearbeitet, um die Einzelheiten der Linienstruktur besser beobachten zu können. Als Antikathodenmaterial ist bisher nur elektrolytisches Kupfer verwendet. Außer rhombischem Schwefel sind folgende von der Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin gelieferten Verbindungen untersucht worden:

Sulfide: MgS, CaS, Cr_2S_3, FeS, CoS, NiS, CuS, Cu_2S, ZnS, SrS, Ag_2S, CdS, SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, BaS, HgS, PbS, Bi_2S_3.

Sulfate: Li_2SO_4, Na_2SO_4, $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, K_2SO_4, $CaSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$, $ZnSO_4$, Rb_2SO_4, $SrSO_4$, $CdSO_4$, $SnSO_4$, $Sb_2(SO_4)_3$, Cs_2SO_4, $BaSO_4$, Hg_2SO_4, $Bi_2(SO_4)_3$.

Die Messungen sind mit dem von Siegbahn** konstruierten Hochvakuumspektrographen, Modell 26, ausgeführt, der für vorliegende Untersuchung etwas umgebaut wurde. Wegen der großen Glanzwinkel (da Kalkspat als Gitter benutzt ist, sind diese etwa 62° bzw. 56° der α- bzw. β-Linien) war es schwer, eine für die Vakuumdichtung genügend große Fläche zwischen den beiden, die Röntgenröhre und den Plattenhalter tragenden Konussen zu erhalten. Da in der vorliegenden Untersuchung

* D. Coster und M. J. Druyvesteyn, ZS. f. Phys. **40**, 765, 1927. D. Coster, ebenda **45**, 797, 1927.

** M. Siegbahn und R. Thoraeus, Journ. Opt. Soc. Amer. **13**, 235, 1926. Siehe auch A. E. Lindh, Röntgenspektroskopie, l. c.

der Plattenhalter immer dieselbe Lage im Verhältnis zur Röntgenröhre behält, sind diese beiden Konusse durch einen einzigen, inwendig ausgebohrten Messingzylinder ersetzt, an dem die Ansatzröhe zur Röntgenröhre und der Plattenhalter in gegenseitig unveränderlicher Lage festgelötet sind. Um den Nullpunkt des Kristalls bestimmen zu können, ist die Wand des erwähnten Zylinders in der Verlängerungslinie Spalt—Kristallachse mit einer kleinen Öffnung versehen. Diese kann mit einer luftdicht schließenden Messinghülse nach außen geschlossen werden. Die Kassette und die Verbindungsröhre zu dieser sind so groß dimensioniert, daß in den Plattenhalter gleichzeitig zwei Platten von der Größe $3 \times 4\,\mathrm{cm}^2$, eine für die α-Gruppe und eine für die β-Gruppe, nebeneinander angebracht werden können. Die beiden Plattenlagen sind so berechnet, daß die Platten unter rechten Winkel von den Strahlen getroffen werden, die die $\alpha_1\,\alpha_2$- bzw. $\beta_1\,\beta_\chi$-Linien geben. Die Metallröntgenröhre ist vom gewöhnlichen mit Glühkathode versehenen Typus und wurde mit der Hochspannung einer Röhrengleichrichteranlage gespeist. Die Antikathode hat vier Flächen, die durch Drehen des Glasschliffes nacheinander vom Elektronenstrom getroffen werden können. Jede Fläche ist mit einer Aussparung versehen, in die mit Substanz eingeriebene Kupferplatten eingesetzt wurden.

Als Referenzlinien sind für die β-Aufnahmen V $K\alpha_1\,\alpha_2$ in zweiter Ordnung und für die α-Aufnahmen Co $K\alpha_1\,\alpha_2$ in dritter Ordnung benutzt. Die Wellenlängen sind nach den neuesten Messungen in Siegbahns Laboratorium 2498,42 und 2502,21 X-E. für die V-Linien*, 1785,287 und 1789,187 X-E. für die Co-Linien**. Bei den Berechnungen ist als Gitterkonstante in erster Ordnung bei 18° C der Wert $\log 2\,d_1 = 3{,}782\,334\,7$ benutzt. In zweiter und dritter Ordnung ist mit den für die Abweichungen vom Braggschen Gesetz korrigierten Logarithmen 3,782 378 4 bzw. 3,782 386 9 gerechnet***.

Der Abstand Drehachse—Platte war 194,35 mm und die Spaltweite 0,1 mm. Das als Antikathodenmaterial benutzte Elektrolytkupfer wurde vor der Verwendung röntgenspektroskopisch auf Schwefel untersucht. Es konnte indessen keine Spur von Schwefellinien nachgewiesen werden. Vor jeder Aufnahme wurde sowohl die Glühkathode als auch die Antikathode sorgfältig gereinigt und neue Kupferplatten eingesetzt. Sämtliche Aufnahmen sind mit derselben Spannung von 10 kV und 20 mA Stromstärke ausgeführt. Die Expositionszeit betrug bei den β-Aufnahmen

* S. von Friesen, ZS. f. Phys. 58, 781, 1929.
** S. Eriksson, l. c.
*** A. Larsson, Diss. Upsala, 1929.

im allgemeinen eine Stunde, wobei am Anfang der Exponierung drei von den vier Antikathodenflächen mit Substanz eingerieben waren. Jede Fläche wurde so während 20 Minuten dem Elektronenbombardement ausgesetzt. Danach wurde eine mit pulverisiertem Vanadium eingeriebene vierte Antikathodenfläche eingedreht. Unmittelbar nach einer β-Aufnahme wurde eine α-Aufnahme derselben Verbindung gemacht. Hierbei wurden indessen nur zwei von den Antikathodenflächen mit Substanz eingerieben. Zur Aufnahme der Referenzlinien war auf einer der übrigen beiden Flächen ein Kobaltblech fest angebracht. Die gesamte Expositionszeit betrug für das $\alpha_1 \alpha_2$-Dublett der Verbindungen 15 Minuten. Um die erhaltenen Resultate sicherzustellen, sind von jeder Verbindung und Liniengruppe zu verschiedenen Zeiten, aber immer unter denselben Versuchsbedingungen eine Mehrzahl von Platten aufgenommen. Immer wurde indessen dieselbe Linienstruktur bei jeder Verbindung erhalten. Die α-Platten sind mit einem auf 0,001 mm ablesbaren Komparator gemessen. Jeder Abstand Schwefellinie–Referenzlinie wird als Mittelwert aus vier verschiedenen Mittelwerten berechnet, von denen jeder aus vier Einzelbeobachtungen erhalten ist. Die β-Linien sind photometrisch registriert und ihre Wellenlängen aus den Photometerkurven berechnet. Von jeder Platte sind in der Regel drei Photogramme aufgenommen, aus denen die erforderlichen Abstände als Mittelwerte berechnet sind.

Bei den β-Aufnahmen wurde der Kristall während der Exponierung über etwa 1,5° um die $\beta_1 \beta_x$- und die von Hjalmar mit β_3 bezeichnete Linie gedreht. Auf keiner der Platten kann ich indessen an dieser Stelle eine Linie sehen. Außer den $\beta_1 \beta_x$- bzw. β_{1x}-Linien zeigen die unter den angegebenen Versuchsbedingungen aufgenommenen Platten keine anderen dem Schwefel angehörigen Linien.

Unten folgt eine kurze Beschreibung der Platten.

I. Das freie Element.

Die β-Platten zeigen zwei kräftige Linien. Die langwelligere von diesen, β_1, ist etwas intensiver als die kurzwelligere, β_x. Beide sind etwas verbreitert gegen längere Wellen. Die Photometerkurven geben die beiden Intensitätsmaxima:

β_1: 5020,9 X-E., β_x: 5013,2 X-E.

Für die beiden Komponenten des α-Dubletts ergeben sich die Wellenlängen:

α_1: 5361,02 X-E., α_2: 5363,99 X-E.

II. Sulfide.

Die β-Linien. Die β-Linien der Verbindungen Cu S, Cu_2S, Ag_2S, SnS_2, Sb_2S_3, Sb_2S_5, Hg S und Bi_2S_3 zeigen gegenseitig keine Verschiedenheit: zwei deutlich getrennte Linien, die wie beim freien Element gegen längere Wellen etwas verbreitert sind. Die Wellenlängen ihrer Intensitätsmaxima sind in Tabelle 1 zusammengestellt. In Fig. 1 ist die Photometerkurve von Sb_2S_3 nebst den Referenzlinien V $K\alpha_1\alpha_2$ wiedergegeben.

Tabelle 1. Sulfide $K\beta$.

Verbindung	Wellenlänge in X-E.		Verbindung	Wellenlänge in X-E.	
	β_1	β_x		β_1	β_x
Cu S	5021.0	5013,2	Sb_2S_3	5020,6	5012,9
Cu_2S	20,6	13,0	Sb_2S_5	20,7	13,2
Ag_2S	21,0	13,3	Hg S	20,6	13,0
SnS_2	20,8	13,1	Bi_2S_3	20,7	13,1

In der früher erwähnten Arbeit von Lindh und Verfasser* gehört Fe S zu den Verbindungen, an denen wir zwei getrennte β-Linien nicht konstatieren konnten. Mit der hier benutzten höheren Dispersion kann man indessen zwei etwas schwer zu trennende Linien wahrnehmen. Die Wellenlänge der langwelligeren ist zu 5020,5 X-E. berechnet. Eine genauere Wellenlängenbestimmung der kurzwelligeren ist dagegen etwas schwer auszuführen (Fig. 1). Co S gibt ein etwas besser aufgelöstes Dublett. Doch sind die beiden Linien auch hier ziemlich breit und diffus. Die Wellenlängen sind aus den Photometerkurven zu 5020,3 bzw. 5013,3 X-E. bestimmt. Bei Ni S tritt dagegen ein gut aufgelöstes Dublett auf, dessen Wellenlängen 5020,5 bew. 5013,1 X-E. sind.

Die Verbindungen Cr_2S_3, Zn S, Cd S und Pb S geben am Platze des früheren Dubletts eine breite Schwärzung, die bei Zn S und Cd S identische Struktur hat. Sie dehnt sich bei diesen beiden Verbindungen von 5013 bis 5024 X-E. aus und ist durch ein im Verhältnis zur Mitte der Bande gegen kürzere Wellen hin gelegenes Intensitätsmaximum charakterisiert. Seine Wellenlänge ist aus den Photometerkurven für Zn S zu 5016,9 und für Cd S zu 5017,0 X-E. berechnet. Cr_2S_3 zeigt zwischen 5013 und 5023 X-E. auch eine breite Schwärzung, deren bei 5019,0 X-E. gelegenes Intensitätsmaximum indessen gegen längere Wellen hin im Ver-

* Ark. f. Mat., Astr. och Fys. 18, Nr. 14, 1924. (Die in dieser Arbeit angegebenen Wellenlängen der β_{1x}-Linien beziehen sich, wie in der Arbeit mitgeteilt ist, auf die Mitte derselben.)

hältnis zur Mitte der Schwärzung verschoben ist. Die verschiedene Intensitätsverteilung der Verbindungen Cr_2S_3 und CdS geht aus den Photometerkurven in Fig. 1 hervor. Die Struktur bei PbS ist der bei Cr_2S_3 ähnlich. Doch ist hier das zu 5018,7 X-E. bestimmte Intensitätsmaximum weniger ausgeprägt.

Von den Verbindungen mit den Erdalkalien Mg, Ca, Sr und Ba zeigen MgS und CaS die charakteristischen $\beta_1\beta_x$-Dublette mit den Wellenlängen:

Verbindung	β_1	β_x
MgS	5020,6	5013,2
CaS	5020,6	5013,1

Die SrS- und BaS-Platten haben dagegen ein ganz anderes Aussehen. Bei SrS kommt nur eine einzige Linie mit der Wellenlänge 5018,3 X-E. vor. Diese ist etwa von derselben Breite wie die einzelnen Dublettlinien $\beta_1\beta_x$, ist dagegen etwas distinkter als jene. Bei BaS kommt dieselbe Linie vor, ist indessen hier noch distinkter. An ihrer kurzwelligen Seite ist sie von einer schwachen Komponente mit der Wellenlänge 5015,9 X-E. begleitet*.

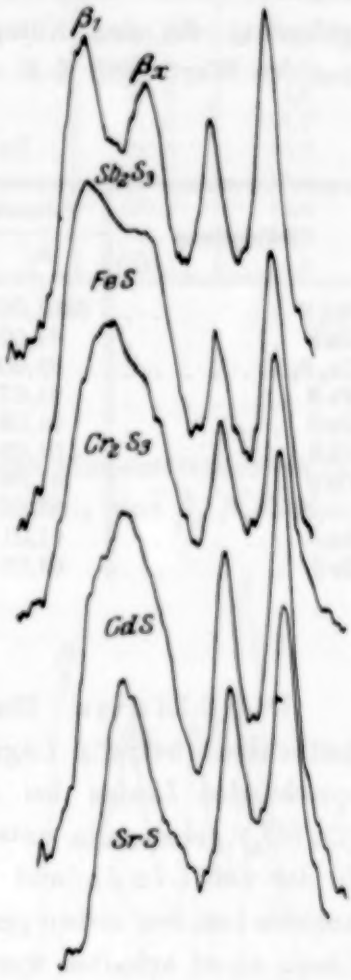


Fig. 1.

Das $\alpha_1\alpha_2$-Dublett. Während also die β-Linien eine sehr verschiedene Struktur aufweisen, zeigen die von den neunzehn untersuchten Sulfiden aufgenommenen α-Platten, wie früher Ray** für die Verbindungen CaS, FeS, CuS, SrS, MoS, Ag_2S, SnS, Sb_2S_3, Sb_2S_5, BaS und PbS gefunden hat, keine Verschiedenheit betreffs Lage und Aussehen des $\alpha_1\alpha_2$-Dubletts. In Tabelle 2 sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt. Die λ-Werte der α_1-Linie der verschiedenen Verbindungen, die zwischen 5360,99 und 5361,10 X-E. gelegen sind, dürften innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler dieselben sein. Dies gilt auch von den

* An der langwelligen Seite der Hauptlinie liegt eine schwache, diffuse Schwärzung, die als Ba $L\beta_3$ zweiter Ordnung identifiziert wurde.

** l. c. Phil. Mag. **50**, 505, 1925.

zwischen 5363,89 und 5364,01 X-E. gelegenen λ-Werten der α_2-Linie. Für die α_1-Linie ergibt sich als Mittelwert 5361,03 und für die α_2-Linie 5363,94 X-E. Der hieraus berechnete Komponentenabstand wird deshalb 2,91 X-E. Ray* hat die Mittelwerte 5360,90 bzw. 5363,90 X-E. gefunden, die den Komponentenabstand 3,00 X-E. geben. Bäcklin** hat den Wert 2,88 X-E. mit S und CuS erhalten.

Tabelle 2. Sulfide $K\alpha_1\alpha_2$.

Verbindung	Wellenlänge in X-E.		Verbindung	Wellenlänge in X-E.	
	α_1	α_2		α_1	α_2
MgS	5361,00	5363,89	Ag_2S	5361,05	5363,91
CaS	61,02	63,96	CdS	61,10	63,93
Cr_2S_3	61,00	63,95	SnS_2	60,99	63,95
FeS	61,07	63,99	Sb_2S_3	61,01	63,98
CoS	61,02	63,98	Sb_2S_5	61,06	63,93
NiS	61,09	63,92	BaS	61,00	63,96
CuS	61,03	63,90	HgS	61,00	63,96
Cu_2S	61,05	63,90	PbS	61,01	63,92
ZnS	61,01	63,92	Bi_2S_3	61,06	64,01
SrS	61,07	63,93			

III. Sulfate.

Die β-Linien. Die β-Linien der Sulfate sind durch größere Einheitlichkeit betreffs Lage und Aussehen charakterisiert, als die entsprechenden Linien bei den Sulfiden. Mit einer einzigen Ausnahme (Cs_2SO_4) geben alle untersuchte Verbindungen zwei getrennte β-Linien In der von Lindh und Verfasser früher mitgeteilten Untersuchung*** konnten von den sieben gemessenen Sulfaten nur bei $CdSO_4$ zwei getrennte Linien nicht erhalten werden. Daß dies nur von der geringen Dispersion und den etwas verbreiterten Linien dieser Verbindung herrührte, geht aus vorliegender Untersuchung hervor. Die Resultate der Wellenlängenbestimmungen sind in Tabelle 3 und 4 zusammengestellt.

Wie aus den Tabellen hervorgeht, können die Sulfate in zwei durch etwas verschiedene Wellenlänge der β_2-Linie charakterisierte Gruppen eingeteilt werden. Die β_1-Linien der beiden Gruppen zeigen mit der β_1-Linie des freien Schwefels übereinstimmende Werte. Dasselbe gilt auch von den β_2-Linien in Tabelle 3. Die entsprechende Linie der Verbindungen in Tabelle 4 ist indessen durchgehend langwelliger (durch-

* l. c. Phil. Mag. **50**, 505, 1925.
** l. c. ZS. f. Phys. **33**, 547, 1925.
*** l. c. Ark. f. Mat., Astr. och Fys. **18**, Nr. 14, 1924.

Tabelle 3. Sulfate $K\beta$.

Verbindung	Wellenlänge in X-E.	
	β_1	β_x
$Al_2(SO_4)_3$ . .	5020,8	5013,0
$Cr_2(SO_4)_3$ . .	20,8	13,0
$MnSO_4$ . . .	20,8	13,5
$FeSO_4$	20,9	13,4
$Fe_2(SO_4)_3$ . .	20,8	13,4
$CoSO_4$	20,9	13,2
$NiSO_4$	20,6	13,2
$CuSO_4$	20,7	13,0
$ZnSO_4$	21,0	13,2
$CdSO_4$	20,4	13,4
$SnSO_4$	20,9	13,3
$Sb_2(SO_4)_3$ . .	20,9	13,3
Hg_2SO_4 . . .	21,0	13,1
$Bi_2(SO_4)_3$ . .	20,8	13,4

Tabelle 4. Sulfate $K\beta$.

Verbindung	Wellenlänge in X-E.	
	β_1	β_x
Li_2SO_4	5020,5	5014,5
Na_2SO_4	20,5	14,4
$MgSO_4$	20,9	14,8
K_2SO_4	20,6	14,7
$CaSO_4$	20,5	14,3
Rb_2SO_4	20,7	14,4
$SrSO_4$	20,5	14,4
Cs_2SO_4	—	14,3
$BaSO_4$	(20,7)	14,8

schnittlich 1,3 X-E.), ein Verhältnis, das aus den Photometerkurven in Fig. 2 deutlich hervorgeht. Das Intensitätsverhältnis der β_1 β_x-Linien in Tabelle 4 ist in den verschiedenen Verbindungen sehr verschiedenartig. So ist bei Li_2SO_4 β_x ein wenig intensiver als β_1, bei $BaSO_4$ kommt die letztere Linie nur schwach hervor*, um bei Cs_2SO_4 ganz verschwunden zu sein.

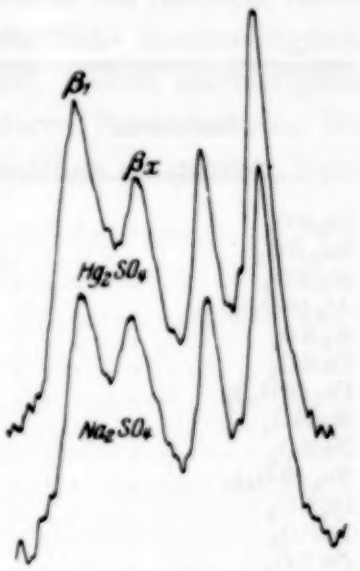


Fig. 2.

Das $\alpha_1\alpha_2$-Dublett. Bäcklin** und Ray*** haben gezeigt, daß bei den Sulfaten im allgemeinen drei α-Linien erhalten werden, von denen die in der Mitte gelegene Komponente eine Überlagerung der α_2-Linie des emittierenden Sulfats und die α_1-Linie des durch Zersetzung gebildeten reinen Elements ist. Die kurzwelligste der drei Linien ist die α_1-Linie des Sulfats, die langwelligste die α_2-Linie des reinen Elements, Die verschiedene Stärke, womit das dem reinen Element zugeschriebene Dublett auftritt, rührt nach Bäcklin von der verschiedenen Beständigkeit der emittierenden Sulfate her.

* Wegen des störenden Einflusses der Ba $L\beta_3$-Linie wird die Wellenlängenbestimmung der β_1-Linie dieser Verbindung ziemlich unsicher.

** l. c.

*** l. c.

Bei den von mir untersuchten Sulfaten, sämtlich unter denselben Versuchsbedingungen aufgenommen, tritt dies dem reinen Schwefel zugeschriebene Dublett (das S-Dublett) mit sehr verschiedenartiger Stärke auf. In den Verbindungen mit Li, K, Cs und Ba ist die α_2-Linie des S-Dubletts kaum wahrnehmbar, bei Na_2SO_4, Rb_2SO_4, $SrSO_4$, $CaSO_4$ und $MgSO_4$ ist es stärker, um in den Verbindungen mit Cu, Cd, Hg, Bi, Al, Fe, Zn und Sb immer mehr zu dominieren. Bei den Verbindungen $Cr_2(SO_4)_3$, $MnSO_4$, $CoSO_4$, $NiSO_4$ und $SnSO_4$ können vom Sulfatdublett nur schwache Andeutungen konstatiert werden. Tabelle 5 gibt die erhaltenen λ-Werte wieder. Die Zahlen der dritten Kolumne geben das Intensitätsmaximum der durch Überlagerung gebildeten $\left\{\begin{matrix} S\alpha_1 \\ SO_4\alpha_2 \end{matrix}\right\}$-Linie an. Wie aus der Tabelle hervorgeht, liegen die λ-Werte der $SO_4\alpha_1$-Linie zwischen 5357,98 und 5358,11 X-E. Als Mittelwert ergibt sich 5358,05 X-E., was eine Verschiebung = 2.98 X-E. im Verhältnis zur α_1-Linie des reinen Elements und der Sulfide entspricht. Bäcklin* hat mit S und $BaSO_4$ auf Al-Antikathode für diese Verschiebung den Wert 3,05 X-E. erhalten.

Tabelle 5. Sulfate $K\alpha_1\alpha_2$.

Verbindung	Wellenlänge in X-E.		
	$SO_4\alpha_1$-Linie	$\left\{\begin{matrix} SO_4\alpha_2 \\ S\alpha_1 \end{matrix}\right\}$-Linie	$S\alpha_2$-Linie
Li_2SO_4	5357,98	5361,02	—
Na_2SO_4	58,08	61,10	5364,03
$MgSO_4$	58,01	61,00	63,95
$Al_2(SO_4)_3$	58,06	61,13	64,00
K_2SO_4	58,00	61,00	—
$CaSO_4$	58,09	61,12	64,00
$Cr_2(SO_4)_3$	—	61,06	63,98
$MnSO_4$	—	61,10	64,03
$FeSO_4$	58,11	61,11	63,97
$Fe_2(SO_4)_3$	58,05	61,10	63,96
$CoSO_4$	—	60,99	63,98
$NiSO_4$	—	61,13	63,96
$CuSO_4$	58,08	61,05	63,93
$ZnSO_4$	58,04	61,06	64,00
Rb_2SO_4	58,07	61,12	63,98
$SrSO_4$	58,00	61,02	63,94
$CdSO_4$	58,00	61,08	64,02
$SnSO_4$	—	61,06	63,98
$Sb_2(SO_4)_3$	58,11	61,13	64,04
Cs_2SO_4	58,10	61,10	—
$BaSO_4$	58,03	61,03	—
Hg_2SO_4	58,01	61,05	64,03
$Bi_2(SO_4)_3$	58,02	61,03	63,94

* l. c.

Die von Bäcklin und vom Verfasser erhaltenen Werte stimmen also miteinander gut überein, weichen aber von dem aus den Rayschen* Messungen berechneten Wert, 2,4 X-E., um etwa 0,6 X-E. ab. Der Mittelwert aus den λ-Werten der letzten Kolumne in Tabelle 5 wird 5364,01 X-E., der mit 5363,99 X-E. für die α_3-Linie des freien Elements gut übereinstimmt.

Ein Vergleich der α- und β-Aufnahmen bei den Sulfaten ergibt, daß eben die Verbindungen, die schwach ausgeprägte α-Schwefeldublette (S-Dublette) zeigen (die Sulfate der Alkalimetalle und der Erdalkalien), die langwelligere β_x-Linie geben (Tabelle 4). Die übrigen, durch kräftigere S-Dublette charakterisierten Sulfate geben dagegen die kurzwelligere, mit der β_x-Linie des freien Schwefels übereinstimmende β_x-Linie. Weiter ist zu bemerken, daß bei Cs_2SO_4 und $BaSO_4$, wo die β_1-Linie entweder fehlt oder nur schwach auftritt, vom S-Dublett nur leise Andeutungen vorkommen. Es scheint also, als ob die langwelligere β_x-Linie dem unzersetzten Sulfat charakteristisch ist, eine Frage, die in der folgenden Untersuchung näher behandelt werden wird.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Instituts, Herrn Prof. Dr. J. Koch, für das Interesse und die freundliche Bereitwilligkeit, mit denen er meine Arbeit immer unterstützt hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Sowohl ihm als auch Herrn Privatdozenten Dr. A. E. Lindh bin ich für viele wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Lund, Fysiska Institutionen, Januar 1930.

* l. c.

Über die kinetische Fundamentalgleichung in der Quantenstatistik.

Von S. Kikuchi und L. Nordheim in Göttingen.

(Eingegangen am 11. Januar 1930.)

Es wird die Störung einer der Fermi-Dirac- oder Einstein-Bose-Statistik genügenden Gesamtheit durch ein äußeres Feld untersucht und gezeigt, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten in diesem Falle so berechnet werden können, als ob nur ein einziges System vorhanden wäre. Es wird ferner eine allgemeine Darstellung der statistischen Verteilungsfunktion aus der quantenmechanischen Wellenfunktion und eine Übersicht über die Formen der Übergangswahrscheinlichkeiten bei verschiedenen Arten von Wechselwirkungen gegeben.

Für die Behandlung von Strömungsvorgängen in der Molekularstatistik bedient man sich bekanntlich der Boltzmannschen Fundamentalgleichung der Gastheorie:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + \frac{X}{m} \frac{\partial f}{\partial \xi} + \frac{Y}{m} \frac{\partial f}{\partial \eta} + \frac{Z}{m} \frac{\partial f}{\partial \zeta} = b - a. \quad (1)$$

Hier ist f die Verteilungsfunktion, ξ, η, ζ die Geschwindigkeitskomponenten, X, Y, Z die Komponenten der äußeren Kräfte auf die Moleküle und a bzw. b die Anzahl der Moleküle, die durch Zusammenstöße in der Zeiteinheit aus einem Element $d\xi\, d\eta\, d\zeta\, dx\, dy\, dz$ des Phasenraumes heraus- bzw. hineingeworfen werden. Für die Theorie der Metalleitung ist es notwendig, diese Fundamentalgleichung auf die Quantenstatistik, insbesondere die Fermi-Dirac-Statistik, zu übertragen. Dies ist von dem einen der Verfasser* und von Bloch** ausgeführt worden. Es ergab sich eine Modifikation des Stoßterms, indem in der neuen Statistik die Übergangswahrscheinlichkeiten in bekannter Weise auch von der Anzahl der Teilchen im Endzustand abhängig werden. Die linke (Fluß-) Seite bleibt jedoch ungeändert. Die hierfür bis jetzt gegebenen Begründungen waren jedoch nicht stichhaltig, und es soll im folgenden deshalb ein strenger Beweis gegeben werden. Diese Untersuchung ist auch für das Verständnis der allgemeineren Fermi-Dirac- bzw. Einstein-Bose-Faktoren in den Übergangswahrscheinlichkeiten nützlich.

Zuerst sei die Aufgabe quantenmechanisch formuliert. Wir haben N Partikel. Die Hamiltonfunktion für das Gesamtsystem sei

$$H(q_1, \ldots q_N, t) = \sum_i H_0(q_i) + \sum_i H_1(q_i, t). \quad (2)$$

* L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 689, 1928.

** F. Bloch, ZS. f. Phys. **52**, 555, 1928.

Die Schrödingergleichung für ein ungestörtes Einzelsystem

$$(H_0(q_i) - W)\,\varphi(q_i) = 0 \tag{3}$$

habe die normierten Eigenlösungen $\varphi_k(q_i)$ mit den Eigenwerten ε_k, die wir der Einfachheit halber als nicht entartet annehmen. Das Störungsglied $\sum_i H_1(q_i, t)$ sei separiert in den q_i, wie es bei Störungen durch äußere Felder der Fall ist, jedoch braucht die Energie für ein gestörtes Einzelsystem nicht konstant zu sein. Die gesamte Hamiltonfunktion (2) ist natürlich symmetrisch in allen q_i.

Der Zustand des Gesamtsystems ist statistisch beschrieben durch eine „Verteilungsfunktion“

$$f_1(t), f_2(t), \ldots f_k(t), \ldots,$$

wobei jedes f_k die Wahrscheinlichkeit dafür angibt, daß irgendein Teilsystem sich im Zustand k befindet. Infolge der Störungen werden die f_k zeitabhängig, und es soll gerade diese Abhängigkeit bestimmt werden. Die Behauptung ist, daß sie für die obige Form der Störung aus der zeitlichen Veränderung eines Wellenpaketes für ein einzelnes Elektron, unabhängig von der Statistik, berechnet werden kann. Es handelt sich dabei um eine wirkliche Lösung des Mehrelektronenproblems, das selbst den bekannten Gleichungen von Dirac bzw. von Jordan und Wigner genügt, in denen die Anzahlen der Teilsysteme im Endzustand explizite auftreten.

Das Gesamtsystem ist quantenmechanisch beschrieben durch eine Wellenfunktion $\Psi(q_1, \ldots q_N, t)$ im N-dimensionalen Raum der $q_1, \ldots q_N$. (Der bequemen Schreibweise halber nehmen wir für jedes Einzelsystem nur einen Freiheitsgrad an, was für den Beweis ganz unwesentlich ist.) Die Lösung unseres Problems erfolgt in zwei Schritten, erstens der Bestimmung von $\Psi(t)$ selbst und zweitens der Zuordnung von f zu Ψ.

Die Wellenfunktion genügt der zeitabhängigen Schrödingergleichung

$$\Big(\sum_i H_0(q_i) + \sum_i H_1(q_i, t) - \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\Big)\Psi = 0. \tag{4}$$

Sie läßt sich, das ist der wesentliche Punkt, durch den Ansatz

$$\Psi = \prod_i \psi_i(q_i, t) \tag{5}$$

separieren (bisher benutzte man nur die Separation der zeitunabhängigen Schrödingergleichung). Mit der Abkürzung

$$\Pi^i = \frac{1}{\psi_i}\prod_j \psi_j \tag{6}$$

erhalten wir nämlich durch Einsetzen von (5) in (4)

$$\sum_i \Pi^i \left(H_0 \psi_i + H_1 \psi_i - \frac{h}{2\pi i} \dot{\psi}_i \right) = 0. \tag{7}$$

Hieraus folgt, daß die Ausdrücke

$$\frac{1}{\psi_i} \left(H_0 \psi_i + H_1 \psi_i - \frac{h}{2\pi i} \dot{\psi}_i \right) = r_i(t) \tag{8}$$

Funktionen von t allein sind mit

$$\sum_i r_i(t) = 0. \tag{9}$$

Die hierin enthaltene Willkür fällt jedoch bei der Bildung von Ψ nach (5) heraus. Sei nämlich ψ_i^0 eine Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung

$$\left(H_0 + H_1 - \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \right) \psi_i^0 = 0, \tag{10}$$

so wird (8) gelöst durch

$$\psi_i = \psi_i^0 s_i(t) \tag{11}$$

mit

$$\frac{\dot{s}_i}{s_i} = -\frac{2\pi i}{h} r_i(t), \tag{12}$$

also

$$s_i = e^{-\frac{2\pi i}{h} \int r_i(t)\, dt}$$

Nach (9) ist demnach

$$\prod_i s_i = 1.$$

Wir können daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit die r_i speziell wählen, und zwar setzen wir sie natürlich einzeln gleich Null, d. h. wir können für die ψ_i Lösungen von (10) an Stelle von (8) nehmen. Damit ist die Separation bewiesen.

Es ist jetzt noch die Wellenfunktion Ψ genauer zu analysieren und die Verteilungsfunktion f mit ihrer Hilfe auszudrücken. Hierbei ist die Statistik zu berücksichtigen. Wir behandeln zunächst die Fermi-Dirac-Statistik.

Die Schrödingergleichung (10) für eine einzelne Partikel wird in bekannter Weise gelöst durch eine Entwicklung

$$\psi_i(q_i, t) = \sum_k c_{ik}(t)\, \varphi_k(q_i), \tag{13}$$

wobei $|c_{ik}|^2$ die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß sich das i-te Elektron im Zustand k befindet, wobei nach dem Erhaltungssatz die c_{ik} auf

$$\sum_k |c_{ik}|^2 = 1 \tag{14}$$

normiert werden können. Damit gilt auch

$$\int |\psi_i|^2 \, dq_i = 1 \tag{15}$$

für alle t. Um nun eine Wellenfunktion Ψ zu finden, die einer bestimmten Statistik entspricht (also einen bestimmten Symmetriecharakter hat), ist in bekannter Weise Ψ als eine Linearkombination von Produkten nach (5) mit Permutationen der Variablen q_i anzunehmen, nur nehmen wir zu ihrer Bildung nicht die Eigenfunktionen φ_k, sondern die zeitabhängigen „Wellenpakete" ψ_k. Die normierte Lösung, die der Fermi-Dirac-Statistik entspricht, ist z. B. die Determinante

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} D; \quad D = \begin{vmatrix} \psi_1(q_1) & \psi_2(q_1) & \cdots & \psi_N(q_1) \\ \psi_1(q_2) & \psi_2(q_2) & \cdots & \psi_N(q_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_1(q_N) & \psi_2(q_N) & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix}. \tag{16}$$

Damit diese Lösung wirklich normiert ist und einer Verteilung entspricht, bei der alle Einzelsysteme sich in verschiedenen Zuständen befinden, ist zu verlangen, daß die zu verschiedenen Elektronen gehörigen ψ_i zueinander orthogonal sind. Mit der Normierung (15) heißt dies:

$$\int \psi_i(q_i) \, \psi_j(q_i) \, dq_i = \delta_{ij} \tag{17}$$

unabhängig von t, also nach (13)

$$\int \sum_{kl} c_{ik} \varphi_k \bar{c}_{jl} \bar{\varphi}_l \, dq = \sum_k c_{ik} \bar{c}_{jk} = \delta_{ij}, \tag{18}$$

d. h. diese Bedingung ist erfüllt, wenn die c_{ik} eine unitäre Matrix bilden (genauer, einen Teil einer unitären Matrix, da i, j nur von 1 bis N laufen und die c_{ik} mit $i > N$ gleich Null anzunehmen sind). Das ist aber nach der Störungstheorie gewährleistet*, wenn sie für irgendein t einmal unitär waren, z. B. wenn für $t = 0$ N der $c_{ik} = 1$ (alle i und alle k untereinander verschieden) und die übrigen $= 0$ waren, d. h. daß jedes Elektron sich in einem bestimmten Zustand k befand, und dabei alle in verschiedenen.

Die Wahrscheinlichkeit, daß nun zu einer beliebigen Zeit ein bestimmtes Teilsystem sich im Zustand k befindet, für eine bestimmte Verteilung der übrigen, ist gegeben durch das Quadrat des Betrages des Koeffizienten von $\varphi_k(q_i)$ in (16), also durch

$$\left| \int \Psi \, \bar{\varphi}_k(q_i) \, dq_i \right|^2.$$

* Siehe z. B. M. Born, ZS. f. Phys. **40**, 167, 1926, § 2.

Die Wahrscheinlichkeit für alle beliebigen Zustände der übrigen ergibt sich daraus durch Integration über die restlichen q_j, und um die Verteilungsfunktion f_k zu finden, hat man noch über die Systeme i zu summieren. Aus Symmetriegründen sind natürlich die Summanden alle gleich, und man hat demnach für die gesuchte Wahrscheinlichkeit f_k, daß sich irgendein Teilsystem im Zustand k befindet:

$$\left.\begin{aligned} f_k &= N \int^{N-1} \cdots \int \left| \int \Psi\, \bar{\varphi}_k(q_1)\, dq_1 \right|^2 dq_2 \ldots dq_N \\ &= \frac{N}{N!} \int^{N-1} \cdots \int \left| \int D\, \bar{\varphi}_k(q_1)\, dq_1 \right|^2 dq_2 \ldots dq_N. \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Dies läßt sich weiter ausintegrieren. Es ist

$$\int D\, \bar{\varphi}_k(q_1)\, dq_1 = \begin{vmatrix} c_{1k} & c_{2k} & \cdots & c_{Nk} \\ \psi_1(q_2) & & \cdots & \psi_N(q_2) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \Psi_1(q_N) & & \cdots & \psi_N(q_N) \end{vmatrix} = \sum_i c_{ik} (-1)^{i-1} D^i, \tag{20}$$

wo die D^i die Unterdeterminanten von D mit Streichung der ersten Zeile und i-ten Kolonne sind. Auf Grund der Normierung (17) wird nun

$$\int^{N-1} \cdots \int D^i\, \bar{D}^j\, dq_2 \ldots dq_N = (N-1)!\, \delta_{ij}, \tag{21}$$

und mithin nach (19), (20) und (21)

$$f_k = \frac{N}{N!} \int^{N-1} \cdots \int \left(\sum_{ij} (-1)^{i+j} c_{ik} \bar{c}_{jk} D^i \bar{D}^j \right) dq_2 \ldots dq_N = \sum_i |c_{ik}|^2, \tag{22}$$

d. h. f_k setzt sich additiv ohne Interferenz aus den Einzelwahrscheinlichkeiten $|c_{ik}|^2$ zusammen. Damit ist die Behauptung bewiesen, denn es gilt dann natürlich auch

$$\frac{df_k}{dt} = \sum_i \frac{d}{dt} |c_{ik}|^2, \tag{23}$$

und in unserem Falle berechnen sich die $\dot{c}_{ik}$ aus Gleichung (10) für ein Einzelsystem.

Das Pauliprinzip

$$f_k \leqq 1$$

ist natürlich automatisch erfüllt. Aus der Unitarität (18) folgt zunächst für alle $i \leqq N$

$$c_{ik} = \bar{c}_{ki}.$$

Führen wir nun weiter Größen c_{ik} für $i > N$ definitorisch durch diese Beziehung ein, so wird

$$\sum_{i=1}^{N} |c_{ik}|^2 = \sum_{k=1}^{N} |c_{ik}|^2 \leqq \sum_{k=1}^{\infty} |c_{ik}|^2 = 1.$$

Für die Einstein-Bose-Statistik läßt sich die Behauptung (22) ganz analog beweisen. Man darf jetzt nur nicht voraussetzen, daß alle ψ_i voneinander verschieden sind, sondern sie können in beliebigen Gruppen N_r einander gleich sein. Es sei also z. B.

$$\left.\begin{aligned} \psi_1 = \psi_2 = \cdots = \psi_{r_1} \equiv \psi_{N_1};\\ \psi_{r_1+1} = \psi_{r_1+2} = \cdots \psi_{r_1+r_2} \equiv \psi_{N_2} \text{ usw. bis } \psi_{N_n}. \end{aligned}\right\} \quad (24)$$

Für die ψ_{N_r} verschiedener Gruppen bestehe jedoch immer noch die Orthogonalitätsrelation (17). Die normierte, der Einstein-Bose-Statistik genügende Lösung von (4) lautet dann

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!\prod_r N_r!}} \sum = \frac{1}{\sqrt{N!\prod_r N_r!}} \sum \psi_1(q_1)\,\psi_2(q_2)\cdots\psi_N(q_N), \quad (25)$$

wobei über alle Permutationen der q_1 bis q_N zu summieren ist. Analog zu (19) wird wieder

$$f_k = N \int^{N-1} \Big| \int \Psi \bar{\varphi}_k(q_1)\, dq_1 \Big|^2 dq_2 \ldots dq_N. \quad (26)$$

Nun ist

$$\int \sum \bar{\varphi}_k(q_1)\, dq_1 = \sum_i c_{ik} \sum{}^i, \quad (27)$$

wo Σ^i die Permutationssumme über q_2 bis q_N von dem Produkt der ψ_j mit herausgenommenem ψ_i bedeutet, also

$$f_k = \frac{N}{N!\prod_r N_r!} \sum_{ij} c_{ik}\bar{c}_{jk} \int \sum{}^i \sum{}^j dq_2 \ldots dq_N.$$

Das letzte Integral ist gleich Null, wenn i und j verschiedenen Gruppen angehören; sind aber beide aus der gleichen Gruppe r, so ist

$$\int \sum{}^i \sum{}^j dq_2 \ldots dq_N = (N-1)!\, N_1! \ldots (N_r-1)! \ldots N_n!, \quad (28)$$

Σ^i (gleich Σ^j in dem letzteren Fall) hat nämlich $(N-1)!$ Glieder, von denen je $N_1!, \ldots (N_r-1)!, \ldots N_n!$ einander gleich sind. Bei der kreuzweisen Multiplikation ergeben Produkte gleicher Glieder integriert den Wert 1, und (28) ist die Anzahl dieser Produkte.

Da zu einem bestimmten c_{ik} nun gerade N_r gleiche c_{jk} gehören, wird wieder

$$f_k = \frac{N(N-1)!}{N!} \frac{\prod N_r!}{\prod N_r!} \sum_i c_{ik}\bar{c}_{ik} = \sum_i |c_{ik}|^2, \ (i = 1, 2 \ldots N). \quad (29)$$

Damit ist die Behauptung auch für die Einstein-Bose-Statistik bewiesen, und die Beziehung (23) bzw. (29) gilt also allgemein.

Die zeitliche Veränderung der Verteilungsfunktion, also $\dot{f}_k$, durch äußere elektrische oder magnetische Felder ist für Elektronen im Metall-

gitter demnach nach den Methoden von Bloch, l. c., bzw. Peierls* berechenbar.

Es soll jetzt noch untersucht werden, in welchem Verhältnis unsere Betrachtungen zu den allgemeinen Methoden von Dirac** bzw. Jordan und Wigner*** zur Ableitung von Übergangswahrscheinlichkeiten in quantenmechanischen Gesamtheiten stehen. Hierzu sind nur die Wellenfunktionen (16) bzw. (25) in anderer Weise aufzulösen. Fragen wir nämlich, wie die genannten Autoren, nach der Wahrscheinlichkeit für das Gesamtsystem (wir behandeln zunächst nur die Fermi-Dirac-Statistik), daß sich gerade genau je ein Teilsystem in den Quantenzuständen k_1, k_2, ... k_N befindet, so ist diese gleich dem Betrag Quadrat des Koeffizienten der Eigenfunktion dieses Zustandes

$$\Phi_{k_1 k_2 \dots k_N} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1)\, \varphi_{k_2}(q_1) \dots \varphi_{k_N}(q_1) \\ \varphi_{k_1}(q_2)\, \varphi_{k_2}(q_2) \dots \varphi_{k_N}(q_N) \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ \varphi_{k_1}(q_N)\, \varphi_{k_2}(q_N) \dots \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}, \tag{30}$$

und es läßt sich die ganze Funktion (16) nach solchen Determinanten entwickeln. Dabei sind Zustände, die sich nur durch eine Permutation unter den $k_1, \dots k_N$ unterscheiden, nicht als verschieden anzusehen. Man wird also zweckmäßig eine Reihenfolge in den φ_k festsetzen (z. B. nach der Größe des zugehörigen Eigenwertes ε_k, so daß etwa immer $\varepsilon_{k_1} < \varepsilon_{k_2} < \varepsilon_{k_4} < \dots < \varepsilon_{k_N}$ ist). Durch Entwicklung von (16) erhält man zunächst

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} c_{1 k_1} c_{2 k_2} \dots c_{N k_N} \begin{vmatrix} \varphi_{k_1}(q_1)\, \varphi_{k_2}(q_1) \dots \varphi_{k_N}(q_1) \\ \dots\dots\dots\dots\dots \\ \varphi_{k_1}(q_N) \dots\dots\dots \varphi_{k_N}(q_N) \end{vmatrix}, \tag{31}$$

worin noch alle Reihenfolgen in den k_ν enthalten sind. Faßt man nun alle nur sich durch ihr Vorzeichen unterscheidenden Determinanten nach der obigen Verabredung zusammen, so erhält man

$$\Psi = \sum_{k_1 k_2 \dots k_N} b(k_1, k_2, \dots k_N)\, \Phi_{k_1 k_2 \dots k_N}, \tag{32}$$

wo jede Indexkombination gerade einmal auftritt, und es ist dabei

$$b(k_1, k_2, \dots k_N) = \begin{vmatrix} c_{1 k_1} c_{2 k_1} \dots\dots c_{N k_1} \\ c_{1 k_2} c_{2 k_2} \dots\dots c_{N k_2} \\ \dots\dots\dots\dots \\ c_{1 k_N} c_{2 k_N} \dots c_{N k_N} \end{vmatrix}. \tag{33}$$

---

* R. Peierls, ZS. f. Phys. **58**, 255, 1929.

** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **114**, 243, 1927.

*** P. Jordan und E. Wigner, ZS. f. Phys. **47**, 631, 1928.

Diese $b(k_1 \dots k_N)$, die Wahrscheinlichkeitsamplituden des Zustandes $k_1 \dots k_N$, entsprechen genau den Diracschen $b(N_1, N_2, \dots)$ (vgl. l. c. S. 254). Sie sind antisymmetrisch in den Variablen $k_1 \dots k_N$, und es ist infolge der Normierung der Ψ und $\Phi_{k_1 \dots k_N}$ stets

$$|b(k_1 \dots k_N)|^2 \leqq 1; \qquad \sum_{k_1 \dots k_N} |b(k_1 \dots k_N)|^2 = 1. \tag{34}$$

Um den Vergleich mit der Dirac-Jordanschen Methode zur Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten zu erhalten, berechnen wir die Zeitabhängigkeit der $b(k_1 \dots k_N)$. Es ist

$$\dot{b}(k_1 \dots k_N) = \begin{vmatrix} \dot{c}_{1k_1} \dot{c}_{2k_1} \dots \dot{c}_{Nk_1} \\ c_{1k_2} c_{2k_2} \dots c_{Nk_2} \\ \dots\dots\dots \\ c_{1k_N} c_{2k_N} \dots c_{Nk_N} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} c_{1k_1} c_{2k_1} \dots c_{Nk_1} \\ \dot{c}_{1k_2} \dot{c}_{2k_2} \dots \dot{c}_{Nk_2} \\ \dots\dots\dots \\ c_{1k_N} c_{2k_N} \dots c_{Nk_N} \end{vmatrix} + \dots \tag{35}$$

Für die c_{ik} gilt nach (10) und (13) das bekannte Differentialgleichungssystem

$$-\frac{h}{2\pi i} \dot{c}_{ik} = \sum c_{il} H_{kl}, \tag{36}$$

worin die H_{kl} die Matrixelemente der Energie eines Einzelsystems sind.

Demnach wird aus (35)

$$-\frac{h}{2\pi i} \dot{b}(k_1 \dots k_N) = \begin{vmatrix} \sum_{l_1} H_{k_1 l_1} c_{1 l_1} & \sum_{l_2} H_{k_1 l_2} c_{2 l_2} & \dots & \sum_{l_N} H_{k_1 l_N} c_{N l_N} \\ c_{1k_2} & c_{2k_2} & & c_{Nk_2} \\ \dots\dots & \dots\dots & & \dots\dots \\ c_{1k_N} & c_{2k_N} & & c_{Nk_N} \end{vmatrix} + \dots \tag{37}$$

$$= \sum_{l_1} \pm H_{k_1 l_1} b(l_1, k_2, \dots k_N) + \sum_{l_2} \pm H_{k_2 l_2} b(k_1, l_2, k_3, \dots k_N) + \dots$$

Dabei ist das positive oder negative Vorzeichen zu nehmen, je nachdem die Permutation, die die Indexreihe $k_1 \dots k_{a-1} l_a k_{a+1} \dots k_N$ in die im oben angegebenen Sinne geordnete überführt, eine gerade oder ungerade ist. Gleichung (37) ist nun gerade das Fermi-Dirac-Analogen* zu der Einstein-Boseschen Gleichung (17) bei Dirac, l. c. (und bringt gerade die charakteristischen Eigenschaften der Fermi-Dirac-Übergangswahrscheinlichkeiten zum Ausdruck). Aus einem bestimmten Zustand $k_1 \dots k_N$ besteht eine Übergangswahrscheinlichkeit nur in solche, bei denen nur ein Index (d. h. Einzelsystem) sich ändert, und dabei nicht auf einen schon besetzten Platz übergeht. Im letzteren Falle ist also die Übergangswahrscheinlichkeit Null, im ersteren wird sie proportional zu $|H_{kl}|^2$,

* Vgl. z. B. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 200 ff.

d. h. dem Matrixelement des betreffenden Einzelübergangs, und das ist es gerade, was durch die üblichen Fermi-Dirac-Faktoren zum Ausdruck gebracht wird. Durch unsere Darstellung (33) erhält man mit (13) eine wirkliche Lösung des Differentialgleichungssystems (37), die auf direktem Wege schwierig erscheint. Es ist sehr bemerkenswert, daß für den hier betrachteten Spezialfall des äußeren Feldes die Fermi-Dirac-Faktoren nach der Integration nicht mehr explizite in Erscheinung treten.

Es fragt sich noch, ob sich die „Verteilungsfunktion" f_k nicht direkt aus den $b(k_1 \ldots k_N)$ berechnen läßt. Das ist in der Tat der Fall. Definitionsgemäß ist z. B.

$$f_{k_1} = \sum_{k_2 \ldots k_N} |b(k_1, k_2, \ldots k_N)|^2, \tag{38}$$

d. h. gleich der Summe der Wahrscheinlichkeiten der Zustände des Gesamtsystems, in denen der Einzelzustand k_1 vertreten ist. (38) läßt sich leicht verifizieren. In (38) ist zunächst jede Indexkombination nur einmal zu nehmen. Summieren wir statt dessen über alle Permutationen, so wird nach (33)

$$f_{k_1} = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{k_2 \ldots k_N} \left| \begin{vmatrix} c_{1\,k_1} \ldots c_{N\,k_1} \\ \ldots\ldots \\ c_{1\,k_N} \ldots c_{N\,k_N} \end{vmatrix} \right|^2$$

$$= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{ij} c_{i\,k_1}\, \bar{c}_{j\,k_1} \sum_{k_2 \ldots k_N} \begin{vmatrix} c_{1\,k_2} \ldots c_{i-1\,k_2}\, c_{i+1\,k_2} \ldots c_{N\,k_2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ c_{1\,k_N} \ldots c_{i-1\,k_N}\, c_{i+1\,k_N} \ldots c_{N\,k_N} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \bar{c}_{1\,k_2} \ldots \bar{c}_{j-1\,k_2}\, \bar{c}_{j+1\,k_2} \ldots \bar{c}_{N\,k_2} \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ \bar{c}_{1\,k_N} \ldots \bar{c}_{j-1\,k_N}\, \bar{c}_{j+1\,k_N} \ldots \bar{c}_{N\,k_N} \end{vmatrix} \tag{39}$$

Durch Ausrechnen der Determinanten erhalten wir für die letztere Summe

$$\sum_{k_2 \ldots k_N} \sum_{\text{Perm.}} \pm c_{1\,k_2} c_{2\,k_3} \ldots c_{i-1\,k_i} c_{i+1\,k_{i+1}} \ldots c_{N\,k_N} \bar{c}_{1\,k_2} \bar{c}_{2\,k_3} \ldots \bar{c}_{j-1\,k_j} \bar{c}_{j+1\,k_{j+1}} \ldots \bar{c}_{N\,k_N}.$$

Dabei bedeutet das zweite Summenzeichen die Permutationssumme über die beiden Reihen der c und $\bar{c}$ unter sich. Die Summationen lassen sich nun vertauschen. Nach den Orthogonalitätsrelationen (18) verschwinden zunächst alle Determinantenprodukte, in denen $i \neq j$ ist, da in ihnen immer mindestens eine Summation $\sum_k c_{i\,k}\, \bar{c}_{j\,k}$ mit $i \neq j$ auftritt. Für $i = j$ bleiben aus demselben Grunde nur solche Glieder in der Permutationssumme stehen, bei denen die c und die $\bar{c}$ in gleicher Weise permutiert sind. Ihre Anzahl ist aber gleich der der Permutationen einer Reihe, also $(N-1)!$, da $N-1$ der Rang der entwickelten Determinante ist. Nach (18) ist nun jedes einzelne Glied gleich $+1$, und aus (39) wird also

$$f_{k_1} = \frac{1}{(N-1)!} \sum_{ij} c_{i\,k_1}\, \bar{c}_{j\,k_1}\, \delta_{ij}\, (N-1)! = \sum_i c_{i\,k_1}\, \bar{c}_{i\,k_1}, \tag{40}$$

in Übereinstimmung mit (22). Damit ist die Äquivalenz unserer Betrachtungsweise der orthogonalen Wellenpakete mit der Diracschen vollständig nachgewiesen. Man kann also je nach Bedarf die eine oder die andere wählen.

Für die Einstein-Bose-Statistik lassen sich obige Überlegungen ganz analog durchführen, ähnlich wie bei der Ableitung von (29). An Stelle der Determinanten in (30) und (33) treten nur Permutationssummen mit immer positiven Gliedern, und es können beliebige Reihen gleicher Indizes auftreten. Man kommt dann von selbst zur Gleichung (17) bei Dirac, l. c., an Stelle von (37). Die Einstein-Bose-Faktoren $\sqrt{N_k\,(N_l+1)}$ kommen durch die Normiernng der Wellenfunktionen

$$\Phi = C \sum_{\text{Perm.}} \varphi_{k_1}(q_1)\,\varphi_{k_2}(q_2)\cdots\varphi_{k_N}(q_N)$$

hinein. Da die Ausrechnung etwas umständlicher ist, jedoch keine prinzipiellen Schwierigkeiten bietet, werde sie hier nicht durchgeführt. Auch die Darstellung (40) überträgt sich ungeändert.

Es ist vielleicht noch nützlich, das Ergebnis der vorliegenden Betrachtungen mit den Fällen zu vergleichen, in denen noch Störungen anderer Art vorkommen. Im allgemeinen Fall wird man eine Hamiltonfunktion der folgenden Art an Stelle von (2) haben:

$$H(q_1,\cdots q_N, Q, t) = H(Q) + \sum_i H_0(q_i) + \sum_i H_1(q_i, t) + \sum_i H_1^*(q_i, Q) + \sum_{ij} H_{ij}(q_i, q_j) + \cdots \quad (41)$$

Dabei bedeute Q die dynamischen Variablen eines anderen Systems, mit dem das Betrachtete vermittelst der Wechselwirkungsenergie $\sum_i H_1^*(q_i, Q)$ gekoppelt ist. Die H_{ik} bedeuten Wechselwirkungen von je zwei Teilsystemen untereinander, und dazu könnten dann noch Wechselwirkungen von mehr als je zwei Systemen treten. Glieder von der Form H_1^* sind es z. B. gerade, die die Kopplung des Elektronengases im Metall mit dem Ionengitter beschreiben, oder die des Strahlungsfeldes mit Atomen. Sie geben in bekannter Weise Anlaß zu Fermi- bzw. Einsteinfaktoren in den Übergangswahrscheinlichkeiten, indem die Zahl der Elementarprozesse $k \to k'$ proportional zu $f_k(1 \pm f_{k'})$ wird (modifizierter Stoßzahlansatz). Glieder von der Form H_{ik} geben Prozesse, bei denen zwei Teilsysteme gleichzeitig Quantensprünge ausführen, und die „Stoßzahl" wird proportional zu $f_{k_1} f_{k_2}(1 \pm f_{k_1'})(1 \pm f_{k_2'})$, wo k_1, k_2 die Zustände vor und k_1', k_2' die Zustände nach dem Prozeß bedeuten. Bei Wechselwirkung von noch mehr Elementarsystemen treten entsprechend noch weitere Faktoren

auf, wie von Dirac bzw. von Jordan und Wigner, l. c., angedeutet. Die Relationen (18) und damit die Normierung (17), und also eine Darstellung der Verteilungsfunktion nach (22) und der $b(k_1 \dots k_N)$ nach (33), lassen sich auch für diese allgemeineren Fälle beibehalten, nur berechnen sich dann die $\dot{c}_{ik}$ nicht mehr aus der einfachen Gleichung (10).

Der hier besonders untersuchte Fall einer Lösung der Form H_1 geht aus einer mit H_1^* als Grenzfall hervor, indem man die Rückwirkung auf das Störsystem vernachlässigt. Dies bedeutet eine Aufhebung der wechselseitigen Kopplung (die über das Störsystem bestand), die das Latentwerden der neuen Faktoren mit sich bringt. Ein spezieller Fall hiervon ist bereits in der eingangs zitierten Arbeit von Nordheim diskutiert worden (§ 3).

Göttingen, Institut für theoretische Physik, Januar 1930.

Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. III*.

Von **H. A. Kramers** und **G. P. Ittmann** in Utrecht.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1930.)

In Fortsetzung früherer Arbeiten* über diesen Gegenstand wird aus den Eigenfunktionen, die einem Impulsmoment Null um eine raumfeste Achse entsprechen, die Form der allgemeinen Eigenfunktionen abgeleitet (§ 1). Letztere werden durch eine einfache Substitution aus gewissen homogenen Polynomen zweier Variablen erzeugt; diese Polynome sind Eigenlösungen einer transformierten Form der Lamé schen Differentialgleichung, die besonders von Halphen untersucht worden ist, und hängen andererseits nahe mit der Wangschen Behandlung des asymmetrischen Kreisels zusammen (§ 2). Das Problem der Reihenfolge der Eigenwerte wird in einfacher algebraischer Weise gelöst (§ 3). Zuletzt werden die Auswahlregeln und Intensitäten im Rotationsspektrum hergeleitet (§ 4).

§ 1. Die Transformation der Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels. Die Eigenfunktionen Φ des asymmetrischen Kreisels als Funktionen der auf ein raumfestes Koordinatensystem K bezogenen Eulerschen Winkel ϑ, ψ, φ genügen einer Differentialgleichung**, deren Koeffizienten die Knotenlänge ψ nicht enthalten. Man kann diesen Winkel daher abtrennen und die Eigenfunktionen in der Form:

$$\Phi^{(m)} = F^{(m)}(\vartheta, \varphi)\, e^{i m \psi} \tag{1}$$

ansetzen. Die Zahl m ist die Quantenzahl des Impulsmomentes um die raumfeste Polarachse.

Im besonderen Falle $m = 0$ ließ sich die Differentialgleichung für F separieren in den Koordinaten λ, μ konfokaler Kegel auf der Einheitskugel, wo ϑ, φ gewöhnliche Polarkoordinaten sind (vgl. I). Die zugehörigen Eigenfunktionen sind Laplacesche Kugelfunktionen und haben die Form:

$$F^{(0)}_{j,n} = L_{j,n}(\lambda)\, L_{j,n}(\mu). \tag{2}$$

---

* Vgl. H. A. Kramers und G. P. Ittmann, ZS. f. Phys. **53**, 553, 1929 (im folgenden mit I zitiert), und **58**, 217, 1929 (im folgenden mit II zitiert).

** Vgl. z. B. E. E. Witmer, Proc. Nat. Acad. Amer. **13**, 60, 1927; O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929.

$L_{j,n}$ ist eine Lamésche Funktion, welche der Differentialgleichung

$$\left(\sqrt{4(a-\lambda)(b-\lambda)(c-\lambda)}\,\frac{d}{d\lambda}\right)^2 L + j(j+1)(\lambda-\lambda_n)L = 0 \quad (3)$$

für ein ganzzahliges j (die Quantenzahl des totalen Impulsmomentes) und einen Eigenwert λ_n genügt. Die Größen a^{-1}, b^{-1}, c^{-1} $(a > b > c)$ sind die drei Trägheitsmomente des asymmetrischen Kreisels, während der Eigenwert λ_n mit der Energie des Kreisels durch

$$\lambda_n = \frac{8\pi^2 E}{h^2 j(j+1)} \quad (4)$$

zusammenhängt. Die Lamésche Funktion hat die allgemeine Form

$$L = (\lambda-a)^\alpha (\lambda-b)^\beta (\lambda-c)^\gamma \prod_i (\lambda-\lambda_i). \quad (5)$$

Die Exponenten α, β, γ sind 0 oder $\frac{1}{2}$; die Wurzeln λ_i liegen alle zwischen a und c, L ist vom Grade $j/2$ in λ. Die Anzahl der Wurzeln zwischen a und b beträgt $\frac{1}{4}(j-n-4\alpha-2\beta)$ (vgl. II, S. 219).

Mit der Bezeichnung

$$x = \sin\vartheta\sin\varphi, \quad y = \sin\vartheta\cos\varphi, \quad z = \cos\vartheta \quad (6)$$

kann (2) auch in der Form:

$$F^{(0)}_{j,n} = x^{2\alpha} y^{2\beta} z^{2\gamma} \prod_i \left(\frac{x^2}{a-\lambda_i} + \frac{y^2}{b-\lambda_i} + \frac{z^2}{c-\lambda_i}\right) \quad (7)$$

geschrieben werden (vgl. I, S. 558—559) und stellt ein homogenes harmonisches Polynom vom Grade j in x, y, z dar.

Wegen der räumlichen Entartung gehören zu jeder Eigenfunktion (7) noch $2j$ andere $F^{(m)}_{j,n} e^{im\psi}$ $(m = \pm 1, \pm 2, \ldots \pm j)$, die demselben Eigenwert entsprechen. Nach einem schon in I angedeuteten Verfahren bestimmen wir diese Funktionen folgendermaßen.

Es seien $\vartheta', \psi', \varphi'$ die Eulerschen Winkel des asymmetrischen Kreisels, die sich auf ein neues raumfestes Koordinatensystem K' beziehen. K' soll in bezug auf K durch die Eulerschen Winkel $\vartheta_0, \psi_0, \varphi_0$ festgelegt sein. Aus bekannten Formeln folgt

$$\left.\begin{aligned} \sin\vartheta' e^{i\varphi'} &= -\sin\vartheta_0 e^{-i\psi_0}\cdot\cos^2\frac{\vartheta}{2} e^{i(\varphi+\psi)} + \cos\vartheta_0\cdot\sin\vartheta e^{i\varphi} \\ &\quad + \sin\vartheta_0 e^{i\psi_0}\cdot\sin^2\frac{\vartheta}{2} e^{i(\varphi-\psi)}, \\ \cos\vartheta' &= \tfrac{1}{2}\sin\vartheta_0 e^{-i\psi_0}\cdot\sin\vartheta e^{i\psi} + \cos\vartheta_0\cdot\cos\vartheta \\ &\quad + \tfrac{1}{2}\sin\vartheta_0 e^{i\psi_0}\cdot\sin\vartheta e^{-i\psi}. \end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Mit den Bezeichnungen:

$$\left.\begin{aligned} u &= x + iy = i\sin\vartheta\, e^{-i\varphi}, \\ v &= x - iy = -i\sin\vartheta\, e^{i\varphi}, \\ z &= \cos\vartheta \end{aligned}\right\} \text{(a)} \qquad \left.\begin{aligned} u' &= x' + iy' = i\sin\vartheta'\, e^{-i\varphi'}, \\ v' &= x' - iy' = -i\sin\vartheta' e^{i\varphi'}, \\ z' &= \cos\vartheta' \end{aligned}\right\} \text{(b)}$$

$$\varrho = \operatorname{tg}\tfrac{1}{2}\vartheta = \sqrt{\frac{1-z}{1+z}}, \quad p = \operatorname{tg}\vartheta_0, \quad q = \frac{\cos\vartheta_0}{2} \text{ (c)} \qquad (9)$$

und mit der Festsetzung

$$\psi_0 = \frac{\pi}{2}$$

folgt aus (8)

$$\left.\begin{aligned} u' &= q\,u\,(-ip\,\varrho\,e^{i\psi} + 2 - ip\,\varrho^{-1}e^{-i\psi}) \\ v' &= q\,v\,(ip\,\varrho^{-1}e^{i\psi} + 2 + ip\,\varrho\,e^{-i\psi}) \\ z' &= q\sqrt{uv}\,(-ip\,e^{i\psi} + (\varrho^{-1} - \varrho) + ip\,e^{-i\psi}). \end{aligned}\right\} \qquad (10)$$

Die Eigenfunktionen $F'^{(0)}$, welche einem Impulsmoment 0 um die Polarachse von K' entsprechen, sind sofort aus (7) zu entnehmen, wenn man x durch $\frac{u'+v'}{2}$, y durch $\frac{u'-v'}{2i}$ und z durch z' ersetzt. Mittels (10) läßt sich eine solche Eigenfunktion in folgender Form schreiben:

$$F'^{(0)} = q^j \sum_{-j}^{+j} F^{(m)}\, e^{im\psi}, \qquad (11)$$

wo die $F^{(m)}$ Funktionen von u, v, ϱ, p sind. Der Ausdruck (11) genügt der Schrödingergleichung des asymmetrischen Kreisels; da die Koeffizienten dieser Gleichung ψ nicht enthalten, muß jeder Summand für sich ihr auch genügen und also bis auf einen von p abhängigen Faktor mit einer der gesuchten Eigenfunktionen (1) identisch sein. Man erhält daher diese Eigenfunktionen für beliebiges p und q, unabhängig von der ursprünglichen Bedeutung dieser Größen. Es empfiehlt sich, folgende Wahl zu treffen:

$$q = 1, \quad p = i, \qquad (12)$$

wodurch (10) folgende Form annimmt:

$$\left.\begin{aligned} u' &= u\,(\varrho^{1/2}\,e^{1/2\,i\psi} + \varrho^{-1/2}\,e^{-1/2\,i\psi})^2, \\ v' &= -v\,(\varrho^{-1/2}\,e^{1/2\,i\psi} - \varrho^{1/2}\,e^{-1/2\,i\psi})^2, \\ z' &= \sqrt{uv}\,(\varrho^{1/2}\,e^{1/2\,i\psi} + \varrho^{-1/2}\,e^{-1/2\,i\psi})\,(\varrho^{-1/2}\,e^{1/2\,i\psi} - \varrho^{1/2}\,e^{-1/2\,i\psi}). \end{aligned}\right\} \qquad (13)$$

Bei dieser Wahl von p und q besteht also die Identität:

$$u'v' + z'^2 = x'^2 + y'^2 + z'^2 = 0, \tag{14}$$

und wir führen besser in bekannter Weise die Koordinaten ξ und η auf der Nullkugel (14) ein:

$$x' + iy' = u' = \xi^2, \quad x' - iy' = v' = -\eta^2, \quad z' = \xi\eta, \tag{15}$$

$$\left.\begin{aligned} \xi &= \sqrt{u}\,(\varrho^{1/2} e^{1/2 i\psi} + \varrho^{-1/2} e^{-1/2 i\psi}), \\ \eta &= \sqrt{v}\,(\varrho^{-1/2} e^{1/2 i\psi} - \varrho^{1/2} e^{-1/2 i\psi}). \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

Ein homogenes Polynom in x', y', z' vom Grade j reduziert sich vermöge (15) auf ein homogenes Polynom in ξ und η vom Grade $2j$. Im besonderen gilt dies für ein homogenes harmonisches Polynom:

$$H_j(x', y', z') \to \sum_{-}^{+j} a_\sigma \xi^{j-\sigma} \eta^{j+\sigma}. \tag{17}$$

Setzt man in diesen Ausdruck (16) ein, so bekommt man:

$$H_j(x', y', z') \to \sum_{-j}^{+j} Q^{(m)}(x, y, z)\, e^{im\psi}, \tag{18}$$

wo die $Q^{(m)}$ Funktionen von u, v und ϱ oder von x, y, z oder ϑ, φ sind, welche aber keineswegs rational in x, y, z, sondern [vgl. (20)] nur rational in $\cos\frac{\vartheta}{2}$, $\sin\frac{\vartheta}{2}$, $\cos\varphi$, $\sin\varphi$ sind. Nur im Falle $m = 0$ ist Q rational in x, y, z, und zwar wird $Q^{(0)}$ bis auf einen Faktor $(2j)!/(j!)^2$ identisch mit dem Polynom $H_j(x, y, z)$.

Zum Beweise betrachten wir den Fall, wo $H_j(x', y', z')$ mit dem harmonischen Polynom (7) identisch ist. In diesem Falle muß ja $Q^{(0)}(x, y, z)$ eine Eigenfunktion des asymmetrischen Kreisels sein, die den Eulerschen Winkel ψ nicht enthält, und also mit der erzeugenden Funktion H_j bis auf einen Faktor identisch sein. Da a, b, c willkürlich gewählt werden können, gilt die in Rede stehende Identität also für jedes homogene harmonische Polynom und der Faktor kann nur noch von j abhängen; seinen Wert bestimmt man am einfachsten, indem man in (17) für H_j den Ausdruck ξ^{2j} substituiert und für ξ den Ausdruck (16) einsetzt; für den von ψ unabhängigen Term in (18) bekommt man sodann:

$$(x' + iy')^j \to \binom{2j}{j} u^j = (x + iy)^j \frac{(2j)!}{(j!)^2}. \tag{19}$$

Man kann leicht mit Hilfe von (16) und (17) die im rechten Gliede von (18) auftretenden Funktionen explizite angeben Man findet*:

$$H_j(x', y', z') = \sum_{-j}^{+j} a_\sigma \xi^{j-\sigma} \eta^{j+\sigma}$$

$$= \sum_{-j}^{+j} \sum_{-j}^{+j} a_\sigma \frac{2^m i^{2j+\sigma}}{(j+m)!} \left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)^{m+\sigma} \left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^{m-\sigma} D_{j+m}(1+\cos\vartheta)^{j-\sigma}(1-\cos\vartheta)^{j+\sigma} \cdot e^{i(\sigma\varphi + m\psi)}, \tag{20}$$

wo D_{j+m} die $(j+m)$-te Abgeleitete nach $\cos\vartheta$ darstellt. Die einzelnen Summanden in (20) enthalten φ nur in der Form eines Faktors $e^{i\sigma\varphi}$. Für $m = 0$ sind sie also, wie man auch leicht bestätigt, bis auf einen konstanten Faktor identisch mit den wohlbekannten tesseralen Kugelfunktionen $P_j^{(\sigma)}(\cos\vartheta)\, e^{i\sigma\varphi}$. Bei einer orthogonalen Drehung des körperfesten Koordinatensystems werden x', y', z' und x, y, z in derselben Weise linear transformiert; wenn x', y', z' gemäß (14) auf einer Nullkugel liegen, entspricht dieser Transformation bekanntlich eine unitäre Transformation von ξ und η. Da außerdem der ψ-unabhängige Bestandteil in (20) bei der Transformation in sich selbst übergeht, liefert uns (20) einen Beweis des Satzes**, daß die tesseralen Kugelfunktionen sich genau so wie die Produkte $\xi^{j-\sigma}\eta^{j+\sigma}$ transformieren***. Man bestätigt leicht, daß die normierten Funktionen sich wie $\sqrt{\frac{(2j)!}{(j-\sigma)!\,(j+\sigma)!}}\,\xi^{j-\sigma}\eta^{j+\sigma}$ transformieren. In unseren Formeln bildet die Transformation dieser Produkte nicht nur die Darstellung der Transformation der Kugelfunktionen, sondern die Produkte selbst werden mittels (16) sofort dazu benutzt, um die Kugelfunktionen zu erzeugen.

---

* Es handelt sich vor allem darum, den Koeffizienten von $e^{im\psi}$ in der Entwicklung von $(\varrho^{1/2} e^{1/2 i\psi} + \varrho^{-1/2} e^{-1/2 i\psi})^{j-\sigma}(\varrho^{-1/2} e^{1/2 i\psi} - \varrho^{1/2} e^{-1/2 i\psi})^{j+\sigma}$ zu finden. Mit der Bezeichnung $e^{i\psi} = \tau$ wird er gleich

$$\frac{\varrho^{-\sigma}}{(j+m)!}\left(\frac{d}{d\tau}\right)^{j+m}(\tau+\varrho^{-1})^{j-\sigma}(\tau-\varrho)^{j+\sigma}\,(\tau=0).$$

Mittels der Substitution $\tau = \frac{\varrho^2+1}{2\varrho}\zeta + \frac{\varrho^2-1}{2\varrho}$ geht dieser Ausdruck über in $\frac{\varrho^{-\sigma}}{(j+m)!}\left(\frac{\varrho^2+1}{2\varrho}\right)^{j-m}\left(\frac{d}{d\zeta}\right)^{j+m}(\zeta+1)^{j-\sigma}(\zeta-1)^{j+\sigma}\left(\zeta = \frac{1-\varrho^2}{1+\varrho^2}\right)$. Wegen $\varrho = \operatorname{tg}{}^1\!/_2\,\vartheta$; $\frac{1-\varrho^2}{1+\varrho^2} = \cos\vartheta$ wird man so nach einfacher Rechnung auf (20) geführt.

** H. Weyl, Gruppentheorie und Quantenmechanik, S. 109.

*** Daß x, y, z gemäß (6) etwas abweichend von der gewöhnlichen Weise definiert sind, ist offenbar belanglos.

Hund† hat die schöne Bemerkung gemacht, daß die Eigenfunktionen des Kugelkreisels, oder — was auf dasselbe hinauskommt und wie wir hier lieber sagen — des Operators des Quadrates des totalen Impulsmomentes (vgl. I, S. 557), als homogene polynomische Lösungen der vierdimensionalen Laplaceschen Gleichung aufgefaßt werden können in einem Raum mit den Koordinaten:

$$x_1 = \cos\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\varphi+\psi}{2}, \qquad x_2 = \cos\frac{\vartheta}{2}\sin\frac{\varphi+\psi}{2},$$

$$x_3 = \sin\frac{\vartheta}{2}\cos\frac{\varphi-\psi}{2}, \qquad x_4 = \sin\frac{\vartheta}{2}\sin\frac{\varphi-\psi}{2},$$

und zwar so, daß einer Impulsquantenzahl j Polynome vom Grade $2j$ entsprechen. Für gegebenes j gibt es $(2j+1)^2$ linear unabhängige Polynome dieser Art; sie werden eben durch die einzelnen Summanden in (20) dargestellt. Diese Summanden entsprechen auch den Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels††, wenn die körperfeste z-Achse der Symmetrieachse des Kreisels parallel liegt; ihre Form in (20) entspricht gerade der von Manneback und van Vleck††† gegebenen Darstellung.

Für spätere Zwecke geben wir noch an, wie die Terme in (20) aussehen, wenn m seinen Höchstwert $m = j$ annimmt. Man findet leicht:

$$\sum_{-j}^{+j} a_\sigma \xi^{j-\sigma}\eta^{j+\sigma} \to 2^j e^{ij\psi} \sum_{-j}^{+j} a_\sigma \left(\cos\frac{\vartheta}{2}\right)^{j+\sigma}\left(\sin\frac{\vartheta}{2}\right)^{j-\sigma} e^{i\sigma(\varphi+\pi/2)}. \qquad (21)$$

Zur Erzeugung von homogenen harmonischen Polynomen haben wir bisher nur homogene Polynome geraden Grades in ξ und η betrachtet. Die Bedingung dafür, daß jene Polynome reell sind, lautet, wie man z. B. sofort aus (20) erkennt (* bedeutet komplex konjugiert):

$$a_\sigma = a^*_{-\sigma}. \qquad (22)$$

Die Betrachtung allgemeinerer Funktionen von ξ und η führt zu interessanten Darstellungen allgemeiner harmonischer Funktionen im Raume, welche einen nahen Zusammenhang mit den von den Mathematikern untersuchten Darstellungen solcher Funktionen mittels bestimmter Integrale aufweisen††††. Wir wollen hierauf nicht näher eingehen und nur darauf aufmerksam machen, daß man (20) unverändert auch für homogene

† F. Hund, ZS. f. Phys. **51**, 1, 1928.

†† F. Reiche und H. Rademacher, ebenda **39**, 444, 1926; **41**, 453, 1927; R. de L. Kronig und J. J. Rabi, Nature **118**, 805, 1926; Phys. Rev. **29**, 262, 1927; C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 72, 1927; vgl. auch Nature **119**, 83, 1927.

††† C. Manneback, Phys. ZS. **28**, 76, 1927; J. H. van Vleck, Phys. Rev. **33**, 476, 1929.

†††† Vgl. z. B. Whittaker and Watson, Modern Analysis, Kap. XVIII.

Polynome ungeraden Grades hinschreiben kann; in diesem Falle sind j, m und σ halbzahlig zu wählen, und es kommen auf der rechten Seite von (20) keine von ψ unabhängige Terme vor. Die Terme mit $e^{\pm 1/2 i\psi}$ hängen nahe mit den z. B. von Weyl diskutierten „Kugelfunktionen mit Spin" zusammen*.

Kehren wir jetzt wieder zum Problem der allgemeinen Eigenfunktionen (1) des asymmetrischen Kreisels zurück. Nach dem oben Gesagten werden diese durch (17) erzeugt, wenn man für das Polynom H_j den Ausdruck (7) einsetzt. Man findet mittels (15):

$$F^{(0)}_{j,n}(x', y', z') \to P_{j,n}(\xi, \eta) = \sum_{\sigma} a_\sigma \xi^{j-\sigma} \eta^{j+\sigma}$$
$$= C(\xi^2 - \eta^2)^{\nu\alpha} (\xi^2 + \eta^2)^{2\beta} (\xi\eta)^{2\gamma} \prod_i (\xi^4 - 2\chi_i \xi^2 \eta^2 + \eta^4), \quad (23)$$

wo χ_i mit der Wurzel λ_i der Laméschen Funktion (5) in folgender Weise zusammenhängt:

$$\chi_i = \frac{(a-\lambda_i)(b-c) - (b-\lambda_i)(c-a)}{(c-\lambda_i)(a-b)}. \quad (24)$$

Schreibt man:

$$\xi^4 - 2\chi_i \xi^2 \eta^2 + \eta^4 = (\xi - w_i^{(1)}\eta)(\xi - w_i^{(2)}\eta)(\xi - w_i^{(3)}\eta)(\xi - w_i^{(4)}\eta), \quad (25)$$

wo die $w_i^{(k)}$ also Nullpunkte des Polynoms $P(\xi, 1)$ darstellen, so findet man leicht:

$$w_i^{(k)} = \frac{\pm\sqrt{(a-\lambda_i)(b-c)} \pm i\sqrt{(b-\lambda_i)(c-a)}}{\sqrt{(c-\lambda_i)(a-b)}}, \quad (26)$$

wo den vier Werten von k die vier möglichen Vorzeichenkombinationen entsprechen. Einer Wurzel $a > \lambda_i > b$ entsprechen vier Wurzeln $w_i^{(k)}$ auf dem komplexen Einheitskreis; einer Wurzel $b > \lambda_i > c$ entsprechen vier imaginäre Wurzeln $w_i^{(k)}$. Für $\lambda_i = a, b, c$ bekommt man jeweils nur zwei verschiedene w-Werte und zwar bzw. ± 1; $\pm i$; $0, \infty$. Sie entsprechen eben den Wurzeln der Faktoren in (23) mit den Exponenten 2α, 2β, 2γ. Betrachtet man auf der Einheitskugel $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ die sphärischen Kegelschnitte $x^2(a-\lambda_i) + y^2(b-\lambda_i) + z^2(c-\lambda_i) = 0$, so sind die stereographischen Projektionen ihrer Brennpunkte auf die x-, y-Ebene gerade die Nullpunkte des Polynoms $P(\xi, 1)$ [$\xi = x + iy$]. Die Fig. 1 illustriert den Fall $j = 7$, $n = 0$ ($\alpha = \beta = \gamma = 1/2$). Die Punkte S_1 bis S_4 entsprechen den Werten $\lambda_i = \infty$ in (26):

$$S_k = \frac{\pm\sqrt{b-c} \pm \sqrt{a-c}}{\sqrt{a-b}}. \quad (27)$$

* Vgl. das Weylsche Buch, S. 179.

Durch eine unitäre Transformation von ξ, η nach ξ', η' kann man es z. B. so einrichten, daß die Wurzeln von $P(\xi', 1)$ nur reell und imaginär werden, und daß die Punkte S_k auf den Einheitskreis fallen. Dem Resultat dieser Transformation entspricht der Fall, daß wir von Anfang an anstatt der c-Achse die Achse des mittleren Trägheitsmoments als körperfeste Polarachse gewählt hätten.

Im vorhergehenden haben wir die Bedeutung des Polynoms $P_{j,n}(\xi, \eta)$ geometrisch erläutert. Seine physikalische Interpretation gewinnt man am einfachsten aus (21); diese Formel zeigt, daß diejenigen Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels, welche einem Impulsmoment $m = j$ um die Polarachse entsprechen, gegeben sind durch:

$$F^{(j)}_{j,n}(\vartheta, \varphi)\, e^{i j \psi} = 2^j P_{j,n}\left(\sin\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{1}{2} i\left(-\varphi - \frac{\pi}{2} + \psi\right)}, \cos\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{1}{2} i\left(\varphi + \frac{\pi}{2} + \psi\right)}\right). \quad (28)$$

Die Funktion $F^{(j)}_{j,n}$ nimmt im allgemeinen komplexe Werte an und ist, infolge der nichtsymmetrischen Definition der Knotenlänge ψ, nicht symmetrisch in bezug auf die drei Trägheitsachsen des asymmetrischen Kreisels. Einer Drehung des körperfesten Koordinatensystems, wobei die Eigenfunktion (28) unverändert bleibt, entspricht nach bekannten Formeln eben eine unitäre Transformation der Argumente:

$$\sin\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{1}{2} i\left(-\varphi - \frac{\pi}{2} + \psi\right)}, \qquad \cos\frac{\vartheta}{2} e^{\frac{1}{2} i\left(\varphi + \frac{\pi}{2} + \psi\right)}.$$

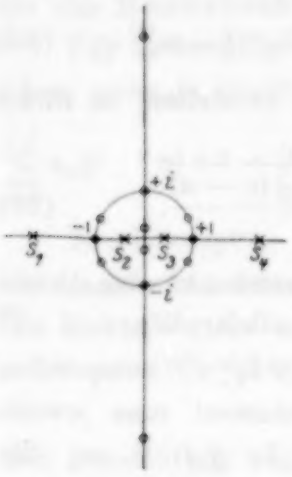


Fig. 1.

§ 2. Die transformierte Lamésche Gleichung. Vergleichen wir den Ausdruck (23), (24) für $P_{j,n}(\xi, \eta)$ mit dem Ausdruck $L_{j,n}(\lambda)$ der zugehörigen Lamé-schen Funktion, so sehen wir, daß beide eng zusammenhängen. Es gilt ja, wenn C eine Konstante bedeutet:

$$P_{j,n}(\xi, \eta) = C(\xi^4 - 2\varkappa_0 \xi^2 \eta^2 + \eta^4)^{j/2} L_{j,n}\left(\frac{c\xi^4 - 2\dfrac{2ab - ac - bc}{a - b}\xi^2\eta^2 + c\eta^4}{\xi^4 - 2\varkappa_0\xi^2\eta^2 + \eta^4}\right), \quad (29)$$

wo $\varkappa_0$ dem Wert $\lambda_i = \infty$ in (24) entspricht:

$$\varkappa_0 = \frac{a + b - 2c}{a - b}. \quad (30)$$

Aus der Lamé schen Differentialgleichung (3) für $L_{j,n}$ können wir also eine Differentialgleichung für $P_{j,n}(\xi, 1)$ ableiten. Diese bekommt die Form:

$$(\xi^4 - 2\varkappa_0\xi^2 + 1)^{2j}\left[(\xi^4 - 2\varkappa_0\xi^2 + 1)^{-j+1/2}\frac{d}{d\xi}\right]^2 P + 2[j(2j-1)\xi^2 - \varkappa_0(j^2 - W_n)]P = 0. \quad (31)$$

Der Eigenwert W_n hängt mit dem Eigenwert λ_n der Lamé schen Differentialgleichung in folgender Weise zusammen:

$$W_n = j(j+1)\frac{a+b-2\lambda_n}{a+b-2c}. \quad (32)$$

Die vorhergehende Transformation ist wesentlich dieselbe wie die von Halphen* diskutierte. Mit den Bezeichnungen $P_{\xi\xi} = \frac{\partial^2 P}{\partial \xi^2}$ usw. und $\Phi = (a-b)(\xi^4 - 2\varkappa_0\xi^2\eta^2 + \eta^4)$ [dem Polynom $4(ax'^2 + by'^2 + cz'^2)$ entsprechend, worin die Substitution (15) gemacht ist] läßt sich (31) in der in bezug auf unimoduläre Transformationen kovarianten Form

$$\Phi_{\eta\eta}P_{\xi\xi} - 2\Phi_{\xi\eta}P_{\xi\eta} + \Phi_{\xi\xi}P_{\eta\eta} = 48j(j+1)\left(\lambda_n - \frac{a+b+c}{3}\right)P \quad (33)$$

schreiben; für praktische Zwecke ist aber folgende nicht kovariant geschriebene Form von (33) bequemer:

$$\eta^2 P_{\xi\xi} + 2\varkappa_0\xi\eta P_{\xi\eta} + \xi^2 P_{\eta\eta} = 2\varkappa_0(j^2 - W_n)P. \quad (33')$$

Das Problem der Eigenwerte und Eigenfunktionen des asymmetrischen Kreisels ist damit zurückgeführt auf die Bestimmung der homogenen Polynome vom Grade $2j$, die (33) genügen, und der zugehörigen Eigenwerte λ_n oder W_n. Substitution von $P = \sum a_\sigma \xi^{j-\sigma}\eta^{j+\sigma}$ in (33') führt sofort zu folgenden $2j+1$ Rekursionsbeziehungen zwischen den $2j+1$ Koeffizienten a_σ:

$$\left.\begin{aligned} &-a_{\sigma-2}(j-\sigma+1)(j-\sigma+2)\delta + a_\sigma(\sigma^2 - W) - a_{\sigma+2}(j+\sigma+1)(j+\sigma+2)\delta = 0, \\ &a_\sigma = 0 \text{ für } |\sigma| > |j|, \qquad \delta = \frac{1}{2\varkappa_0} = \frac{a-b}{2(a+b-2c)}. \end{aligned}\right\} \quad (34)$$

Die Nullstellung der Determinante von (34) liefert eine Säkulargleichung $(2j+1)$-ten Grades für den Eigenwert W; für jede Wurzel bestimmt man die a_σ am einfachsten mittels der Beziehungen (34), die für $|\sigma| = j$ oder $|\sigma| = j-1$ jeweils nur eine Beziehung zwischen zwei Größen darstellen.

---

* G. H. Halphen, Fonctions Elliptiques II, S. 471 ff. Vgl. auch H. E. Heine, Kugelfunktionen, 2. Aufl., I, S. 371—375.

Wir sind jetzt genau zu denselben Beziehungen gelangt, mittels derer Wang* das Problem des asymmetrischen Kreisels gelöst hat, und zu denen auch die neuerdings von Klein** angegebene elegante korrespondenzmäßige Behandlung sofort Anlaß gibt. Wang hat gezeigt, daß der Faktor $F^{(m)}(\vartheta, \varphi)$ in der Eigenfunktion (1) des asymmetrischen Kreisels, die einem gegebenen Totaldrehimpuls j und einer gegebenen Drehimpulskomponente m um eine raumfeste Achse entspricht, in der Form:

$$F^{(m)}(\vartheta, \varphi) = \sum_{-j}^{+j} {}_{\sigma} a_{\sigma} G_{j,\sigma}^{(m)}(\vartheta, \varphi) \tag{35}$$

angesetzt werden darf, wo die $G_{j,\sigma}^{(m)}$ die Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels sind ($a = b$). Dies entspricht eben unserer Formel (20), wo für jedes m der Faktor von $e^{i m \psi}$ auf der rechten Seite eine solche $F^{(m)}$-Funktion ist. Daß die einzelnen Summanden in (20) mit Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels $G_{j,\sigma}^{(m)}$ identisch sind, wurde schon auf S. 668 erwähnt und folgt sofort, wenn man in (34) die Größen a und b einander gleich, d. h. $\delta = 0$ setzt. Die Eigenwerte werden in diesem Falle gleich σ^2 und für jeden $|\sigma|$-Wert werden $a_{+|\sigma|}$ und $a_{-|\sigma|}$ beliebige Konstanten, während alle anderen a gleich Null werden. Die einzelnen Terme $\xi^{j-\sigma} \eta^{j+\sigma}$ erzeugen in (20) also Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels.

Der einzige Unterschied gegenüber den Wangschen Formeln besteht darin, daß bei Wang die Eigenfunktionen $G_{j,\sigma}^{(m)}$ normiert sind, bei uns aber nicht. Dadurch ist die Determinante des Systems (34) bei uns nicht hermitesch; dagegen sind die Koeffizienten einfacher und enthalten keine Wurzelzeichen***.

Obgleich wir also nur zu schon bekannten Resultaten gelangt sind, halten wir es trotzdem für nützlich, den genauen Zusammenhang zwischen der Wang-Kleinschen Methode und der Methode der Lamégleichung nachgewiesen zu haben. In rein mathematischer Hinsicht hat die transformierte Lamégleichung (31), (33) den Vorteil, daß sie sofort alle Eigenwerte, die zu einem einzigen j-Wert gehören, als Wurzeln einer und derselben Säkulargleichung einfachen Aufbaues erkennen läßt. In der Literatur scheint man sich fast immer von vornherein auf Laméfunktionen einer bestimmten Art [die Art wird gekennzeichnet durch die Werte

---

* S. C. Wang, Phys. Rev. **34**, 243, 1929.

** O. Klein, ZS. f. Phys. **58**, 730, 1929.

*** Durch Einführung neuer Koeffizienten $a'_{\sigma} = a_{\sigma} \sqrt{(j+\sigma)!\,(j-\sigma)!}$ wird die Übereinstimmung mit Wang vollständig.

von α, β, γ in (5)] beschränkt zu haben, wobei die Eigenwerte sich als Determinanten von ziemlich unübersichtlicher Form ergaben*. Dagegen läßt sich, wie schon von Wang kurz angedeutet wurde, das Säkularproblem (34) einfach überblicken; wir werden weiter unten die Wangsche Andeutung vervollständigen, indem wir zeigen, wie die Säkulardeterminante sich einfach als Produkt von vier Determinanten herausstellt, den verschiedenen Wertkombinationen, die α, β, γ bei gegebenem j annehmen können, entsprechend. Dabei läßt sich das physikalisch wichtige Problem der Reihenfolge der Eigenwerte W_n, das von uns in ganz anderer Weise in einer früheren Arbeit (vgl. II) behandelt wurde und das in der mathematischen Literatur fast nicht diskutiert wird*, in einfacher algebraischer Weise lösen. Ein anderer Vorteil der transformierten Lamégleichung besteht darin, daß durch sie die Behandlung der Lamégleichung mit halbzahligem j-Wert fast ebenso einfach wird wie im Falle j ganzzahlig**. Auf diese Fragen werden wir an anderer Stelle zurückkommen; infolge des Auftretens des Elektronenspins hängt sie mit mehreren physikalisch interessanten Problemen zusammen.

§ 3. Die Reihenfolge der Laméschen Eigenwerte. Zur Diskussion der Eigenwerte und der zugehörigen polynomischen Eigenfunktionen von (33) bei ganzzahligem j bemerken wir zuerst, daß alle Eigenwerte verschieden sein müssen. Man findet nämlich leicht, daß die Exponenten der Fundamentallösungen von (31) in den Punkten (27) (Wurzeln von $\xi^4 - 2\chi_0\xi^2 + 1$) gleich 0 und $j + \frac{1}{2}$ sind; zu jedem Eigenwert gehört also nur eine polynomische Lösung.

Die Rekursionsbeziehungen (34) zerfallen sofort in zwei getrennte Gruppen; solche, wo die σ gerade, und solche, wo sie ungerade sind. Die Eigenwerte und Eigenfunktionen zerfallen daher auch in zwei Gruppen; jede von ihnen zerfällt aber wieder in zwei Gruppen. Zum Beweise führen wir folgende Größen ein***:

$$a_\sigma + a_{-\sigma} = 2\,b_\sigma, \quad a_\sigma - a_{-\sigma} = 2\,c_\sigma \tag{36}$$

Ersetzen wir in (34) den Index σ durch $-\sigma$ und kombinieren wir das Resultat mit (34) selbst, so ergibt sich (37) (siehe S. 674).

---

* Vgl. Heine, l. c.; Halphen, l. c.; Whittaker and Watson, Modern Analysis, Kap. XXIII; P. Humbert, Fonctions de Lamé et Fonctions de Mathieu (Paris, Gauthier-Villars, 1926). Die bei Guerritore [Giorn. It. d. Mat. (2) **16**, 164, 1909] ausgeschriebenen Determinanten sind teilweise unrichtig.

** Vor allem im Hinblick auf diese Frage hat Halphen (vgl. Fußnote S. 671) die transformierte Laméesche Gleichung untersucht.

*** Vgl. Halphen, l. c. II, S. 475; S. C. Wang, l. c., S. 249.

$$
\begin{array}{ll}
\text{I} & \text{II} \\
\sigma = 0,\ 2,\ 4\ldots & \sigma = 1,\ 3,\ 5\ldots \\
b_0(-W) - b_2\,2(j+1)(j+2)\delta = 0 & b_1[-j(j+1)\delta + (1^2 - W)] - b_3(j+2)(j+3)\delta = 0 \\
-b_0(j-1)j\delta + b_2(2^2 - W) - b_4(j+3)(j+4)\delta = 0 & -b_1(j-2)(j-1)\delta + b_3(3^2 - W) - b_5(j+4)(j+5) = 0 \\
\multicolumn{2}{c}{\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots} \\
\multicolumn{2}{c}{-b_{\sigma-2}(j-\sigma+1)(j-\sigma+2)\delta + b_\sigma(\sigma^2 - W) - b_{\sigma+2}(j+\sigma+1)(j+\sigma+2)\delta = 0} \\
\multicolumn{2}{c}{\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots} \\
\multicolumn{2}{c}{-b_{j-2}\cdot 1\cdot 2\delta + b_j(j^2 - W) = 0} \\
\text{III} & \text{IV} \\
\sigma = 2,\ 4,\ 6\ldots & \sigma = 1,\ 3,\ 5\ldots \\
 & c_1[j(j+1)\delta + (1^2 - W)] - c_3(j+2)(j+3)\delta = 0 \\
c_2(2^2 - W) - c_4(j+3)(j+4)\delta = 0 & -c_1(j-2)(j-1)\delta + c_3(3^2 - W) - c_5(j+4)(j+5) = 0 \\
\multicolumn{2}{c}{\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots} \\
\multicolumn{2}{c}{-c_{\sigma-2}(j-\sigma+1)(j-\sigma+2)\delta + c_\sigma(\sigma^2 - W) - c_{\sigma+2}(j+\sigma+1)(j+\sigma+2)\delta = 0} \\
\multicolumn{2}{c}{\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots} \\
\multicolumn{2}{c}{-c_{j-2}\cdot 1\cdot 2\delta + c_j(j^2 - W) = 0}
\end{array}
\qquad (37)
$$

	$P(\xi, \eta)$	j gerade				j ungerade			
		A	2α	2β	2γ	A	2α	2β	2γ
I	$b_0\xi^j\eta^j + b_2(\xi^{j-2}\eta^{j+2} + \xi^{j+2}\eta^{j-2}) + \cdots$	$j/2+1$	0	0	0	$\frac{j+1}{2}$	0	0	1
II	$b_1(\xi^{j-1}\eta^{j+1} + \xi^{j+1}\eta^{j-1}) + b_3(\xi^{j-3}\eta^{j+3} + \xi^{j+3}\eta^{j-3}) + \cdots$	$j/2$	0	1	1	$\frac{j+1}{2}$	0	1	0
III	$c_2(\xi^{j-2}\eta^{j+2} - \xi^{j+2}\eta^{j-2}) + c_4(\xi^{j-4}\eta^{j+4} - \xi^{j+4}\eta^{j-4}) + \cdots$	$j/2$	1	1	0	$\frac{j-1}{2}$	1	1	1
IV	$c_1(\xi^{j-1}\eta^{j+1} - \xi^{j+1}\eta^{j-1}) + c_3(\xi^{j-3}\eta^{j+3} - \xi^{j+3}\eta^{j-3}) + \cdots$	$j/2$	1	0	1	$\frac{j+1}{2}$	1	0	0

(38)

Jeder dieser vier Gruppen von Relationen entsprechen ihre eigenen Eigenwerte und Eigenfunktionen. Man stellt leicht folgende Tabelle [siehe (38)] auf, welche für jede Gruppe die allgemeine Form der polynomischen Eigenfunktion, die Anzahl A der zugehörigen Lamé-Eigenwerte und die Art der zugehörigen Laméfunktionen, definiert durch das Symbol $(2\alpha, 2\beta, 2\gamma)$, angibt. Die Werte von α, β, γ findet man sofort durch Vergleich mit (23). Ob α z. B. gleich $\frac{1}{2}$ oder 0 ist hängt davon ab, ob das Polynom $(\xi^2 - \eta^2)$ als Faktor enthält oder nicht.

Die Tabelle (38) entspricht vollkommen der Klassifikation der Lamé-schen Funktionen, so wie sie in I in der Tabelle S. 558 gegeben wurde.

Die Betrachtung der vier Säkulargleichungen, die zu den Relationen (37) gehören, gestattet sofort eine Aussage über die Reihenfolge der Eigenwerte. Nehmen wir den Fall j gerade, und bezeichnen wir die Wurzeln der Säkulargleichung von (37) I in der Reihenfolge wachsender Werte [d. h. abnehmenden Energiewerten entsprechend, vgl. (32) und (4)] mit W_j, W_{j-4}, W_{j-8} ..., die von II mit W_{j-1}, W_{j-5} ..., die von III mit W_{j-3}, W_{j-7} ... und die von IV mit W_{j-2}, W_{j-6} .... Wir bezeichnen weiter die Säkulardeterminante von (37) I mit Δ_0 und die Determinante, die aus ihr entsteht, indem man die ersten k Kolonnen und Zeilen streicht, mit Δ_k. Man sieht dann leicht, daß die Reihe der Polynome Δ_0, Δ_1, Δ_2... eine Sturmsche Kette bildet $\left(\text{d. h. } \frac{\Delta_{k+1}}{\Delta_{k-1}} < 0, \right.$ wenn $\left.\Delta_k = 0\right)$. Die Wurzeln von Δ_1 liegen also in den Intervallen, die von den Wurzeln von Δ_0 gebildet werden. Da Δ_1 gerade die Säkulardeterminante von (37) III darstellt, haben wir also:

$$W_j < W_{j-3} < W_{j-4} < W_{j-7} < \cdots \tag{39}$$

Bezeichnen wir jetzt die Determinante, die aus den Säkulardeterminanten von (37) II und (37) IV entsteht, wenn man in diesen Relationen den Term $j(j+1)\delta$ in der ersten Gleichung fortläßt, mit Δ'_0, und die aus ihr durch Streichen der k ersten Zeilen und Kolonnen entstehende mit Δ'_k, so läßt sich die Säkulardeterminante von (37) II als $\Delta'_0 - \delta j(j+1)\Delta'_1$ und die von (37) IV als $\Delta'_0 + \delta j(j+1)\Delta'_1$ schreiben. Da wiederum die Wurzeln von Δ'_1 jeweils zwischen zwei Wurzeln von Δ'_0 liegen, folgt, daß die Wurzeln der erwähnten Säkulardeterminante abwechselnd liegen, und zwar, weil $\delta > 0$ [vgl. (34)], so, daß:

$$W_{j-1} < W_{j-2} < W_{j-5} < W_{j-6} < \cdots \tag{40}$$

Um die Reihenfolge aller Eigenwerte jetzt eindeutig zu bestimmen, bemerken wir, daß wir beim Problem der Eigenwerte und Eigenfunktionen bisher die Achse des größten Trägheitsmomentes $1/c$ bevorzugt haben [vgl. (15)], daß wir aber, einer unitären Transformation in ξ und η entsprechend, Rekursionsbedingungen erhalten können, die sich von (34) und (37) nur dadurch unterscheiden, daß a, b, c in irgendwelcher Weise untereinander vertauscht sind. So würde einer Vertauschung von a und c entsprechen, daß wegen der veränderten Bedeutung von δ in (37) die Eigenwerte von (37) II mit denen von (37) III vertauscht werden, während die von (37) I und (37) IV dieselben bleiben [vgl. auch (38)]. Die Ungleichungen (39) und (40) sind jetzt, wenn man beachtet, daß nach der Vertauschung von a und c δ in (34) positiv geblieben ist, während die Reihenfolge der W_n gemäß (32) gerade umgekehrt ist, zu ersetzen durch:

$$W_j < W_{j-1} < W_{j-4} < W_{j-5} < \cdots \tag{41}$$

und

$$W_{j-2} < W_{j-3} < W_{j-6} < W_{j-7} < \cdots \tag{42}$$

Aus (39) bis (42) ergibt sich eindeutig:

$$W_j < W_{j-1} < W_{j-2} < W_{j-3} < W_{j-4} < \cdots \tag{43}$$

Diese Reihenfolge ist genau dieselbe wie die in I, S. 559, und II angegebene; der Index von W darf mit der in I eingeführten Quantenzahl n des asymmetrischen Kreisels identifiziert werden. In ähnlicher Weise beweist man die Reihenfolge der Eigenwerte für ungerades j. Die qualitative Lage und asymptotische Berechnung der Eigenwerte wurde ausführlich in II diskutiert.

§ 4. Auswahlregeln und Übergangswahrscheinlichkeiten. Das Problem der Übergangswahrscheinlichkeiten im Rotationsspektrum wurde von Wang* und neuerdings von Casimir** diskutiert. Es läßt sich am einfachsten lösen mittels des Ausdrucks (28) für die Eigenfunktionen, die einem Drehimpuls $m = j$ um die raumfeste Achse entsprechen, indem man sofort die Matrixelemente ausrechnen kann, welche zu Sprüngen gehören, bei denen m im Anfangs- und Endzustand gleich j ist. Die Sprünge, die anderen Werten von m entsprechen, erhält man danach sofort mittels der sogenannten Intensitätsregeln für den Zeemaneffekt.

Die Spaltung der P-Polynome in vier verschiedene Gruppen gemäß (38) erlaubt die vorkommenden Fälle sofort zu unterscheiden und verschiedene

---

* S. C. Wang, l. c., S. 249, 250.

** H. Casimir, ZS. f. Phys. **59**, 623, 1930.

Auswahlregeln zu formulieren, je nachdem das permanente elektrische Moment einer der drei Hauptträgheitsachsen parallel liegt. Liegt dieses Moment der Achse des größten Trägheitsmomentes parallel (c-Achse), so handelt es sich bei den Sprüngen $j' - j'' = 0$ um das Matrixelement von $\cos\vartheta$; bei den Sprüngen $j' - j'' = \pm 1$ um das Matrixelement von $\sin\vartheta e^{\pm i\psi}$. Die vier Gruppen von Eigenfunktionen sind sofort gegeben durch (38), wenn man gemäß (28)

$$\xi = \sin\frac{\vartheta}{2}\, e^{1/2\, i(-\varphi-\pi/2+\psi)}, \quad \eta = \cos\frac{\vartheta}{2}\, e^{1/2\, i(\varphi+\pi/2+\psi)} \tag{44}$$

einsetzt. Bezeichnen wir eine Eigenfunktion mit $\Phi^{(\rho)}_{j,n}$, so bekommen wir für das Matrixelement von $\cos\vartheta$:

$$(\cos\vartheta)_{j',n';\,j'',n''} = \int \Phi^{*(j')}_{j',n'} \cos\vartheta\, \Phi^{(j'')}_{j'',n''} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi, \tag{45}$$

weil nach I, (2) das Volumelement $\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi$ proportional ist. Nur im Falle $j' = j'' = j$ verschwindet das Integral über ψ nicht und gibt zum Faktor 2π Anlaß. In diesem Falle führt das Integral über φ offenbar nur zu folgenden nicht verschwindenden Termen:

$$2\pi \sum_\sigma \int \begin{matrix} b'^*_\sigma \\ c'^*_\sigma \end{matrix} (\xi^{*\,j-\sigma}\,\eta^{*\,j+\sigma} \mp \xi^{*\,j+\sigma}\,\eta^{*\,j-\sigma}) \cos\vartheta \cdot \begin{matrix} b''_\sigma \\ c''_\sigma \end{matrix} (\xi^{j-\sigma}\,\eta^{j+\sigma} \mp \xi^{j+\sigma}\,\eta^{j-\sigma}) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \tag{46}$$

Man sieht zunächst, daß nur Funktionen der Gruppen I und III in (38) (σ gerade) oder der Gruppen II und IV (σ ungerade) miteinander kombinieren. Kombinationen zwischen zwei Funktionen bzw. ein und derselben Gruppe oder zweier verschiedener Gruppen geben Anlaß zu Integralen vom Typus:

$$\int_0^\pi \cos\vartheta\, (|\xi|^{2(j-\sigma)}\,|\eta|^{2(j+\sigma)} \pm |\xi|^{2(j+\sigma)}\,|\eta|^{2(j-\sigma)}) \sin\vartheta\, d\vartheta$$

$$= 2^{-2j} \int_0^\pi \cos\vartheta\, (\sin\vartheta)^{2(j-\sigma)} \left((1+\cos\vartheta)^{2\sigma} \pm (1-\cos\vartheta)^{2\sigma}\right) \sin\vartheta\, d\vartheta, \tag{47}$$

wo das Vorzeichen bzw. $+$ oder $-$ zu nehmen ist. Im Falle des $+$-Zeichens sieht man sofort, daß (47) verschwindet, während im Falle des $-$-Zeichens das Integral gleich

$$\frac{4\sigma}{(2j+1)(j+1)} \binom{2j}{j+\sigma}^{-1} \tag{48}$$

wird. Wir sind so zum Resultat gelangt, daß im Falle eines elektrischen Momentes parallel der c-Achse und $\Delta j = 0$ nur Übergänge zwischen I und III oder zwischen II und IV gegenseitig möglich sind, d. h. [vgl. (38)] es können nur solche Übergänge stattfinden, wo α und β sich ändern und γ konstant bleibt.

Die Matrixelemente von $\sin\vartheta\, e^{i\psi}$ lauten:

$$(\sin\vartheta\, e^{i\psi})_{j',n';\,j'',n''} = \int \Phi^{*(j')}_{j',n'} \sin\vartheta\, e^{i\psi}\, \Phi^{(j'')}_{j'',n''} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi\, d\psi. \qquad (49)$$

Nur im Falle $j' = j'' + 1 = j$ verschwindet das Integral über ψ nicht und wir bekommen für die Terme, die bei Integration über φ nicht verschwinden:

$$2\pi \sum_{\sigma} \int \begin{matrix} b'^{*}_{\sigma} \\ c'^{*}_{\sigma} \end{matrix} |\xi\,\eta| \,(\xi^{*j-1-\sigma}\eta^{*j-1+\sigma} \underset{-}{+} \xi^{*j-1+\sigma}\eta^{*j-1-\sigma}) \sin\vartheta$$
$$\cdot \begin{matrix} b''_{\sigma} \\ c''_{\sigma} \end{matrix} (\xi^{j-1-\sigma}\eta^{j-1+\sigma} \underset{-}{+} \xi^{j-1+\sigma}\eta^{j-1-\sigma}) \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi. \qquad (50)$$

Ebenso wie vorher können nur Funktionen der Gruppen I und III (σ gerade) oder der Gruppen II und IV (σ ungerade) untereinander kombinieren. Diese Kombinationen geben Anlaß zu Integralen vom Typus:

$$2^{-2j+1} \int_0^{\pi} \sin\vartheta\, (\sin\vartheta)^{2(j-\sigma)-1} \left((1+\cos\vartheta)^{2\sigma} \pm (1-\cos\vartheta)^{2\sigma}\right) \sin\vartheta\, d\vartheta, \qquad (51)$$

wo das $+$-Zeichen Kombinationen zwischen zwei Funktionen innerhalb ein und derselben Gruppe und das $-$-Zeichen Kombinationen zwischen verschiedenen Gruppen (I $\longleftrightarrow$ III oder II $\longleftrightarrow$ IV) entspricht. Es verschwindet (51) nur dann nicht, wenn das $+$-Zeichen zu Recht besteht, und das Integral wird gleich:

$$\frac{8}{2j+1}\binom{2j}{j+\sigma}^{-1}. \qquad (52)$$

Im Falle eines elektrischen Momentes parallel der c-Achse und $\Delta j = \pm 1$ sind also nur Übergänge zwischen zwei Zuständen, die ein und derselben Gruppe angehören, möglich, d. h. [vgl. (38)] es kommen nur Übergänge vor, wo γ sich ändert und α und β konstant bleiben *.

Wenn das elektrische Moment der a-Achse bzw. der b-Achse parallel ist, sieht man ohne Rechnung ein, daß man in den obigen Auswahlregeln nur α, β, γ durch β, γ, α bzw. γ, α, β zu ersetzen hat. Wie schon auf S. 676 erwähnt wurde, kann man nämlich die Formeln (29) bis (38), wo die c-Achse bevorzugt war, mittels einer unitären

* Die Auswahlregeln im Falle $\Delta j = \pm 1$ hätten wir auch sofort aus den Resultaten in I (vgl. S. 565 daselbst) ableiten können.

Transformation in ξ und η, einer Drehung des körperfesten Koordinatensystems entsprechend (vgl. S. 670), in äquivalente Formeln überführen, die sich von den obigen nur dadurch unterscheiden, daß a, b, c (α, β, γ) in irgendwelcher Weise untereinander vertauscht sind.

Die Auswahlregeln des asymmetrischen Kreisels wurden schon von Wang diskutiert. Bei seiner Behandlung tritt die formale Gleichberechtigung der drei Trägheitsachsen jedoch nicht zutage; während seine Resultate für ein elektrisches Moment parallel der c-Achse mit den unsrigen übereinstimmen, werden bei ihm unsere Auswahlregeln für ein elektrisches Moment parallel der a-Achse ganz allgemein für ein elektrisches Moment senkrecht zur c-Achse gültig erklärt und es fehlen in seiner Arbeit die Auswahlregeln, die sich bei uns auf ein elektrisches Moment parallel der b-Achse beziehen*.

Für den Fall, wo das permanente elektrische Moment der Achse des mittleren Trägheitsmomentes parallel liegt (sowie es wahrscheinlich beim Wassermolekül der Fall ist), illustriert Fig. 2 die Übergangsmöglichkeiten zwischen Zuständen, die den j-Werten 3 und 4 entsprechen. Die Figur entspricht einem asymmetrischen Kreisel, wo $a = 2 + \sqrt{2}$, $b = \frac{a+c}{2} = 1 + \sqrt{2}$, $c = \sqrt{2}$ ($1/a + 1/b = 1/c$), d. h. wo die Massenteilchen alle in einer Ebene liegen und wo die Energieniveaus für ein gegebenes j symmetrisch in bezug auf das Niveau $n = 0$ liegen.

Der Vollständigkeit wegen geben wir noch die Formeln zur Berechnung der Linienstärken im Rotationsspektrum, wie sie aus der Theorie hervorgehen. Es bedeute $f_{j',n' \to j'',n''}$ das Verhältnis der Absorption in einem Zustande j', n', die einem Übergang nach j'', n'' entspricht, zu der Absorption eines klassischen, isotrop gebundenen Elektrons mit der entsprechenden Eigenfrequenz ν. Der Einsteinsche Koeffizient des spontanen Strahlungssprunges für den Übergang $j', n' \longrightarrow j'', n''$ hängt mit dem Ausdruck für f durch

$$A_{j',n' \to j'',n''} = \frac{8\pi^2 e^2 \nu^2}{mc^3} f_{j',n' \to j'',n''} \qquad (53)$$

zusammen. In den untenstehenden Formeln bedeutet M das permanente elektrische Moment, dessen Richtung derjenigen Trägheitsachse parallel liegt, die bei der Definition der Koeffizienten b_σ und c_σ bevorzugt war. Die b_σ

* Unsere Auswahlregeln wurden, sowie die Wangschen, teilweise schon ausgesprochen von E. E. Witmer in einer Arbeit, in der er das Problem des asymmetrischen Kreisels mittels der Methode der Phasenintegrale diskutiert hat (Proc. Nat. Acad. Amer. 12, 602, 1926).

und c_σ, die man mittels (37) berechnet, beziehen sich z. B. auf die Achse des größten Trägheitsmomentes. Die Summationen beziehen sich nur auf

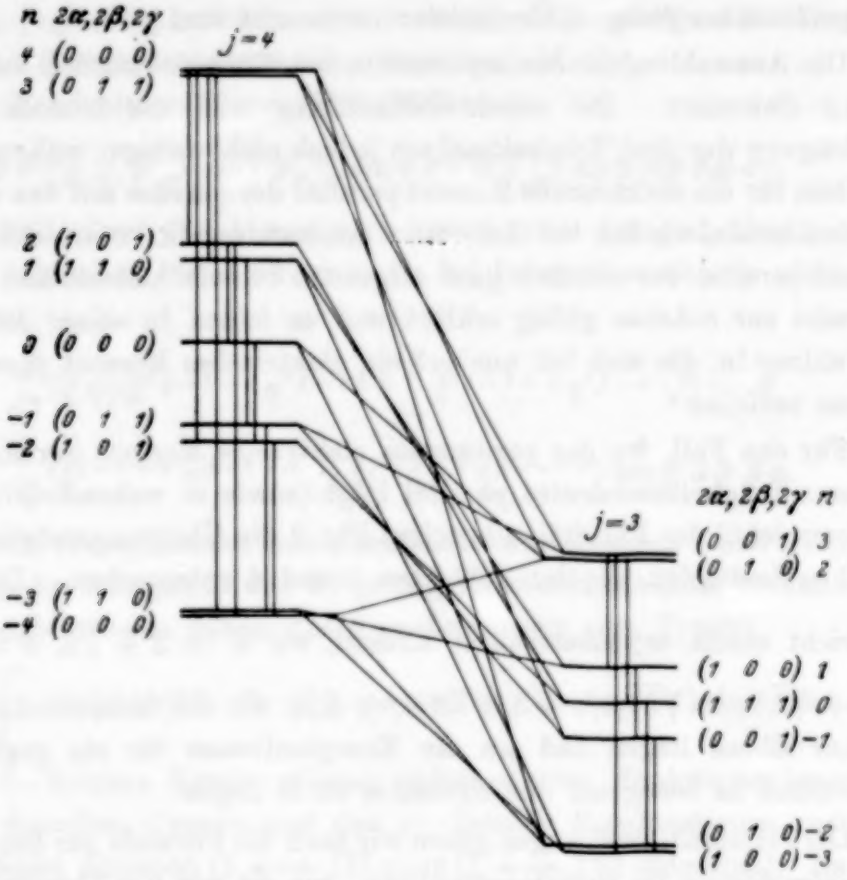


Fig. 2. Übergänge im Rotationsspektrum des asymmetrischen Kreisels zwischen Zuständen mit totalem Drehimpuls $4\frac{h}{2\pi}$ und $3\frac{h}{2\pi}$ im Falle eines permanenten elektrischen Moments parallel der mittleren Trägheitsachse.

nicht negative σ-Werte [vgl. (37)]. Bei der Berechnung ist über alle möglichen Sprünge $m' \to m''$ mit Hilfe der Goudsmit-Kronig-Hönlschen Formeln† summiert.

$$\left.\begin{aligned} f_{j,n'\to j,n''} &= \frac{8\pi^3\nu m}{3he^2}M^2\frac{1}{j(j+1)}\left[\sum_\sigma \sigma\begin{pmatrix}2j\\ j+\sigma\end{pmatrix}^{-1}\begin{matrix}b_\sigma^{*'}\ c_\sigma''\\ c_\sigma^{*'}\ b_\sigma''\end{matrix}\right]^2 \\ f_{j,n'\to j-1,n''} &= \frac{8\pi^3\nu m}{3he^2}M^2\,2\frac{2j-1}{2j+1}\left[\sum_\sigma \tau_\sigma\begin{pmatrix}2j\\ j+\sigma\end{pmatrix}^{-1}\begin{matrix}b_\sigma^{*'}\ b_\sigma''\\ c_\sigma^{*'}\ c_\sigma''\end{matrix}\right]^2 \\ f_{j-1,n''\to j,n'} &= \frac{2j+1}{2j-1}f_{j,n'\to j-1,n'} \end{aligned}\right\} \quad (54)$$

† S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturw. **13**, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925.

Die Normierungsbedingung für die b_σ und c_σ lautet:

$$\sum_\sigma \tau_\sigma \binom{2j}{j+\sigma}^{-1} |b_\sigma|^2 = \sum_\sigma \binom{2j}{j+\sigma}^{-1} |c_\sigma|^2 = 1. \qquad (55)$$

In (54) und (55) ist $\tau_\sigma = \frac{1}{2}$ für $\sigma = 0$ und $\tau_\sigma = 1$ für $\sigma \neq 0$.

Wenn das elektrische Moment willkürlich im Kreisel orientiert ist, hat man einfach alle Übergänge zu betrachten, die seinen Komponenten den drei Trägheitsachsen entlang entsprechen.

Im Grenzfall des symmetrischen Kreisels sind unsere Formeln mit den schon von Dennison und anderen Autoren für diesen Fall hergeleiteten Resultaten äquivalent*.

Utrecht, Januar 1930.

* D. M. Dennison, Phys. Rev. 28, 328, 1926. Vgl. auch die in der Fußnote †† auf S. 668 und Fußnote ** auf S. 676 zitierten Autoren.

Bemerkungen zur Theorie der metallischen Widerstandsänderung in einem Magnetfeld.

Von **N. H. Frank**, z. Z. in München.

(Eingegangen am 21. Januar 1930.)

Es wird gezeigt, daß der Einfluß des Elektron-Spins auf die Widerstandsänderung eines Metalls in einem Magnetfeld wesentlich kleiner ist als der von der Lorentzschen Kraft herrührende Effekt, im Gegensatz zu einer von F. Bloch gegebenen Abschätzung. Bis jetzt hat man keine befriedigende Erklärung weder für die neuen Kapitzaschen Messungen bei großen Feldern, noch für den normalen Effekt bei kleinen Feldern.

In letzter Zeit ist das Interesse am Problem der elektrischen Widerstandsänderung eines Metalls, das sich unter dem Einfluß eines Magnetfeldes befindet, gesteigert worden, hauptsächlich durch die neuen experimentellen Ergebnisse von Kapitza*, welche einen linearen Verlauf der relativen Widerstandsänderung mit der Feldstärke für genügend hohe Felder zeigen. Eine Zusammenfassung dieser Resultate und eine Diskussion der theoretischen Betrachtungen Kapitzas findet man bei Auwers**. Messungen von Meissner und Scheffers*** bei sehr niedrigen Temperaturen zeigen, daß die theoretischen Überlegungen von Kapitza nicht sehr befriedigend sind.

Die neuere Elektronentheorie bietet, wenn man nur die Elektroneneigenschaften in Betracht ziehen will, zwei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten dieses Effektes. Die erste ist von Sommerfeld**** gegeben worden und beruht darauf, daß man die auf die Elektronen wirkende Lorentzsche Kraft, d. h. die diamagnetische Wirkung des Feldes auf die Elektronen, berücksichtigt. Die Rechnungen ergeben eine relative Widerstandsänderung,

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho} = B_d H^2,$$

wo H die magnetische Feldstärke bedeutet und B_d eine Konstante ist, die für Ag bei gewöhnlichen Temperaturen einen Wert von ungefähr $1{,}6 \cdot 10^{-17}$ annimmt, während der experimentelle Wert für kleine Felder von der Größenordnung 10^{-13} ist. Bei diesen Betrachtungen ist vorausgesetzt, daß das Magnetfeld senkrecht zur Richtung des Stromes steht.

* P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. (A) **119**, 1928 und (A) **123**, 1929.
** O. v. Auwers, Naturwiss. **45**, 867, 1929.
*** W. Meissner und W. Scheffers, Phys. ZS. **22**, 826, 1929.
**** A. Sommerfeld, ZS. f. Phys. **47**, 1, 1928.

Bloch* hat eine zweite Erklärung vorgeschlagen, indem er berücksichtigt, daß das Elektron ein magnetisches Moment besitzt, vermöge dessen die ursprüngliche Fermische Verteilungsfunktion unter der Wirkung eines Magnetfeldes verändert wird. Auf diesem Wege kommt Bloch zu einer relativen Widerstandsänderung, die ebenfalls quadratisch mit der Feldstärke geht, aber mit einer verschiedenen Konstante B_p und mit dem wesentlichen Unterschied, daß sie unabhängig von der Richtung des Magnetfeldes sein soll. Aus einer Abschätzung des Wertes von B_p zieht Bloch den Schluß, daß seine Formel die richtige Größenordnung für normale Metalle (Ag, Au, Cu) habe, daß also dieser paramagnetische Effekt viel größer sei als der von Sommerfeld berechnete diamagnetische Effekt. In seiner Abschätzung hat Bloch aber einen numerischen Fehler gemacht. Tatsächlich ist der Effekt des Elektronspins gegen die diamagnetische Wirkung zu vernachlässigen.

Die Blochsche Rechnung stützt sich auf seine Theorie der elektrischen Leitfähigkeit und ist deswegen nicht leicht mit den Sommerfeldschen Resultaten direkt zu vergleichen. Wir werden hier eine ähnliche, von der Sommerfeldschen Darstellung ausgehende Rechnung skizzieren. Bezeichnen wir mit μ_0 das magnetische Moment eines Elektrons, so lautet die Fermi-Verteilungsfunktion für Elektronen, die sich in einem Magnetfeld befinden,

$$f(\varepsilon \pm \mu_0 H) = \frac{1}{\frac{1}{A} e^{\frac{\varepsilon \pm \mu_0 H}{kT}} + 1}. \tag{1}$$

Hier bedeutet $\varepsilon = mv^2/2$ die kinetische Energie der Elektronen. Die Konstante A ist durch die Gesamtanzahl der Elektronen pro Volumeneinheit bestimmt und hängt von der magnetischen Feldstärke H ab. Eine einfache Rechnung liefert die Beziehung für A:

$$\log A = \log A_0 - \left(\frac{\mu_0 H}{kT}\right)^2 \frac{1}{4 \log A_0}. \tag{2}$$

A_0 bedeutet den Wert von A für $H = 0$. Für diesen Fall ist die Leitfähigkeit σ gegeben durch**

$$\sigma = \frac{4\pi}{3} \frac{e^2 m^2}{h^3} \left[\int_0^\infty \frac{\partial (l v^2)}{\partial v} f(\varepsilon + \mu_0 H)\, dv + \int_0^\infty \frac{\partial (l v^2)}{\partial v} f(\varepsilon - \mu_0 H)\, dv \right]. \tag{3}$$

* F. Bloch, ZS. f. Phys. **53**, 216, 1929.

** Vgl. A. Sommerfeld, l. c. Gleichungen (46a) bis (47e).

Hier ist l die freie Weglänge der Elektronen, die als Funktion von v und T zu betrachten ist.

Die Ausführung der angedeuteten Integrationen in (3) liefert für die relative Widerstandsänderung in erster Näherung

$$\left.\begin{aligned} \frac{\Delta\varrho}{\varrho} &= -\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = B_p H^2 \\ \text{mit} \qquad B_p &= \frac{1}{4}\left(\frac{\mu_0}{k T \log A_0}\right)^2 [1 - \cdots]. \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Dabei bedeuten die Punkte Korrektionsglieder, die aus den sukzessiven Ableitungen von l nach v berechnet werden könnten. Die Größenordnung von B_p ist durch das erste Glied gegeben und beträgt, wenn man die numerischen Werte für Ag bei Zimmertemperatur einsetzt,

$$B_p = 3{,}0 \cdot 10^{-19},$$

d. h. ungefähr 50 mal kleiner als der von Sommerfeld berechnete Wert.

Bloch glaubt aus seiner Formel schließen zu müssen, daß die Größenordnung von B_p durch

$$B_p = \left(\frac{\mu_0}{\omega}\right)^2 \tag{5}$$

gegeben ist. Hier bedeutet ω die Nullpunktsenergie eines Elektrons. Man könnte zunächst denken, wenn man die Elektronen als gebunden, also nicht mehr als vollkommen frei betrachtet (wie Bloch selbst in seiner ursprünglichen Arbeit getan hat), daß ein wesentlich größerer Wert von B_p zu erwarten wäre, der eventuell größer als der diamagnetische Wert B_d sein könnte, weil die Nullpunktsenergie durch die Bindung vermindert wird. Daß dies nicht der Fall ist, können wir aus einer Arbeit von Peierls* entnehmen. Peierls berechnet den diamagnetischen Anteil B_d auf Grund der Blochschen Theorie und findet

$$B_d = 10^{-11}\left(\frac{kT}{\omega}\right)^2. \tag{6}$$

Bildet man das Verhältnis von (6) zu (5), so entsteht

$$\frac{B_d}{B_p} = 10^{-11}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2, \tag{7}$$

dessen numerischer Wert ungefähr 145 beträgt. In (7) ist die Nullpunktsenergie ω nicht mehr enthalten. Hierdurch und durch den Zahlenwert von (7) ist unsere Behauptung gerechtfertigt.

* R. Peierls, ZS. f. Phys. **53**, 265, 1929.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die bisherigen Theorien zu quadratischen Gesetzen führen, die mit den neuen Kapitzaschen Resultaten für starke Felder nicht verträglich sind, und daß in jedem Fall der paramagnetische Effekt dem diamagnetischen gegenüber zu vernachlässigen ist. Nach Peierls könnte man die richtige Größenordnung von B bekommen, wenn man die Elektronen so stark gebunden annimmt, daß ihre Nullpunktsenergie sehr viel kleiner ist als bei den freien Elektronen. Gegen diese Annahme muß man den Einwand erheben* (abgesehen davon, daß damit die allgemeine Vorstellung von freien Elektronen verloren geht, was sehr unbefriedigend ist), daß sie unbedingt auf eine entsprechende Vergrößerung der paramagnetischen Suszeptibilität führt, die den experimentellen Tatsachen widersprechen**.

Die experimentellen Ergebnisse zeigen einen sehr deutlichen Zusammenhang zwischen der Widerstandsänderung eines Metalls im Magnetfeld und der mechanischen Bearbeitung des Metalls, z. B. Dehnung, und seiner Reinheit. Es scheint, daß eine richtige Erklärung unseres Effektes erst zu erwarten ist, wenn die sehr komplizierten Beziehungen zwischen Magnetismus und Elastizität, die bis jetzt theoretisch noch ganz im Dunkel liegen, geklärt sein werden.

Ich möchte Herrn Prof. Sommerfeld für viele anregende Diskussionen über die hier behandelte Frage meinen besten Dank aussprechen, sowie auch dem Massachusetts Institute of Technology dafür, daß es mir den Aufenthalt in Europa ermöglicht hat.

* Auf diesen Punkt hat Herr H. Bethe mich freundlicherweise aufmerksam gemacht.

** Vgl. W. Pauli, ZS. f. Phys. **41**, 81, 1928.

Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. IV*.

Von **J. Kudar** in Berlin.

(Eingegangen am 28. Januar 1930.)

Die Interpretation der in der III. Mitteilung abgeleiteten Formel für die β-Zerfallskonstanten wird folgendermaßen modifiziert: Die Zerfallskonstante soll nicht durch die (etwas verwaschene) untere Grenze des primären β-Spektrums, sondern durch die wahrscheinlichste Zerfallsenergie bestimmt werden. So ergibt sich auch die Breite des primären β-Spektrums in guter Übereinstimmung mit der Erfahrung. — Dann wird die Folgerung diskutiert, daß bei den Kernelektronen Spin und Bahnimpuls gleichgerichtet sein sollen.

1. In der III. Mitteilung wurden für die Zerfallskonstante (λ) und für die Breite des kontinuierlichen Energiespektrums (ΔE) der primären β-Strahlen die Formeln angegeben:

$$\lambda = \frac{1}{n(n+1).1^2.3^2\ldots(2n-1)^2}\left(\frac{2\pi}{h}\right)^{2n+2} \cdot \frac{r_0^{2n+1}}{m + \frac{E_0}{c^2}}\left(2mE_0 + \frac{E_0^2}{c^2}\right)^{\frac{2n+3}{2}} \quad \text{(a)}$$

$$r_0 = \frac{e^2}{mc^2 + \Delta E}. \quad \text{(b)}$$

Hier bedeuten:

n = Azimutalquantenzahl, e = Ladung, m = Masse } des Elektrons,
h = Plancksche Konstante,
c = Lichtgeschwindigkeit,
r_0 = Abstand vom Kernmittelpunkt, bei dem die Zentrifugalkraft aufhört.

Für E_0 wurde in der II. und III. Mitteilung die untere Grenze des primären β-Spektrums angenommen. Man erreicht aber eine bessere Übereinstimmung der r_0-Werte in (a) und (b) — und es scheint auch prinzipiell zweckmäßiger —, wenn man für E_0 die wahrscheinlichste Zerfallsenergie annimmt, d. h. den Energiewert, bei dem das Intensitätsmaximum des primären β-Spektrums liegt. Das Intensitätsmaximum ist nämlich scharf definierbar, während die Grenzen ziemlich verschwommen sind. Da auch die Zerfallskonstanten scharf sind, ist es wohl prinzipiell richtig, für E_0 in (a), wie gesagt, die wahrscheinlichste

* I. Mitteilung: ZS. f. Phys. **57**, 257, 1929; II. und III. Mitteilung ebenda **60**, 168 und 176, 1930.

Zerfallsenergie zu nehmen. Ellis und Wooster* finden das Intensitätsmaximum des Ra E-β-Spektrums bei 300000 Volt. Für U X_1 darf man etwa 100000 Volt annehmen. Dann finden wir die folgenden r_0-Werte:

	$r_0 \times 10^{13}$ cm nach (a)	$r_0 \times 10^{13}$ cm nach (b)
Ra E	1,3	1,1
U X_1	$2{,}3_5$	2,6

Für Ra E ist die Übereinstimmung der aus (a) und (b) berechneten r_0-Werte besser als nach der früheren Rechnung**.

Von der Formel (b) erwarten wir eine gute Leistungsfähigkeit in den Fällen, wo das primäre β-Spektrum recht breit ist (wie bei Ra E). Im Falle schmaler β-Spektra erwarten wir, daß r_0 etwa $\frac{e^2}{mc^2} \sim 3.10^{-13}$cm oder größer sei***.

Die Frage, ob die Zentrifugalkraft bei r_0 durch eine „Kernanziehung" aufgehoben wird, oder im Kerninnern infolge der endlichen Ausdehnung des Elektrons automatisch aufhören muß****, ist für eine Diskussion noch nicht reif.

2. Wir haben gefunden, daß die Kernelektronen, die als β-Strahlen emittiert werden, die Azimutalquantenzahl $n = 4$ besitzen. Das Problem wurde relativistisch, aber ohne Berücksichtigung des Spins behandelt. Die Durchführung der Rechnungen auf Grund der Diracschen Theorie des Elektrons wäre ziemlich illusorisch, da einerseits die Spinkorrektion in den atomaren Dimensionen, wo die Diracschen Gleichungen sicher gültig sind, für unsere Zwecke belanglos ist, und andererseits die Gesetze des Kerninnern nicht bekannt sind. Rein formal folgt aber unsere Formel (a) auch aus der Diracschen Theorie, wenn man das elektrostatische Potential wegläßt. Die Beziehung zwischen unserer Azimutalquantenzahl n und der Diracschen j ist bekanntlich

$$n = j, \text{ wenn } j \text{ positiv},$$
$$n = -(j+1), \text{ wenn } j \text{ negativ}.$$

* C. D. Ellis und W. A. Wooster, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 109, 1928. — Die dortige Angabe, daß die untere Grenze des Ra E-β-Spektrums bei 40000 Volt liegt, ist offenbar nicht für das primäre, sondern für das gesamte Spektrum zu verstehen.

** III. Mitteilung (B).

*** Zum Beispiel bei Ra D; vgl. III. Mitteilung (B).

**** Eine solche Auffassung wurde in der I. Mitteilung vertreten.

Es wird wohl nützlich sein, zu versuchen, ob man eine Aufbauregel für die Kernelektronen etwa in Analogie zur Struktur der äußeren Elektronenschalen aufstellen kann. In einer abgeschlossenen Schale ist die Zahl der Elektronen mit derselben Diracschen Quantenzahl: $2|j|$, wie das folgende Schema zeigt:

Innere Quantenzahl . .		$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{3}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{5}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{7}{2}$	$\frac{9}{2}$
j von Dirac		-1	1	-2	2	-3	3	-4	4	-5
azimutal	$n = 0$	2								
	$n = 1$		2	4						
	$n = 2$				4	6				
	$n = 3$						6	8		
	$n = 4$								8	10

Das Aufbauprinzip suchen wir natürlich nur für diejenigen Elektronen, die nicht in α-Teilchen gepackt sind. Der Urankern enthält 28 solche Elektronen*.

Nehmen wir aus dem obigen Schema nur die Elektronen mit negativer Diracschen Quantenzahl, dann haben wir mit dem Azimutalquant 0 bis 4 insgesamt**

$$2 + 4 + 6 + 8 + 10 = 30 \text{ Elektronen.}$$

Auf Grund unserer früheren Folgerung, daß die β-Teilchen der radioaktiven Kerne das Azimutalquant $n = 4$ haben, können wir also auf das Aufbauprinzip der Kernelektronen folgern: die Kernelektronen haben negative Diracsche Quantenzahl. In der alten Terminologie:

$$\text{Azimutalquant} \pm \text{Spin} = \text{innere Quantenzahl}$$

bedeutet das: bei Kernelektronen sind Bahnimpuls und Spin gleichgerichtet.

Ein Blick auf die Diracschen Gleichungen läßt vielleicht den tieferen Grund dieses Prinzips vermuten. Beim Coulombschen Anziehungsfeld ergibt sich nämlich aus den Diracschen Gleichungen*** eine Spinkorrektion, die für positive j eine Abstoßungskraft, für negative j eine Anziehungskraft vorspiegelt. Diese abstoßenden und anziehenden Spinfelder dürften wohl (in einer zukünftigen korrekten Formulierung der relativistischen Wellenmechanik) bewirken, daß in den Atomkernen nur Elektronen mit negativer j existieren können.

* Atomgewicht $= 238 = 4 \times 59 + 2$
Ordnungszahl $= 92 = 2 \times 59 + 2 - 28$.

** Auf diese Auswahl hat mich Herr E. Wigner aufmerksam gemacht.

*** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London (A) **117**, 610, 1928. S. 624, (28) und (28').

Nachtrag bei der Korrektur.

Die Breite und das Intensitätsmaximum der primären β-Spektra sind auch bei Ra B, Ra C, Th B und Th C ungefähr bekannt. Die Rechnungen wurden daher auch für diese Fälle durchgeführt:

	λ (sec^{-1})	E_0 (Volt)	ΔE (Volt)	$r_0 \times 10^{13}$ cm	
				nach (a)	nach (b)
Ra B	$4{,}3 \cdot 10^{-4}$	170 000	550 000	3,7	1,3
Ra C	$5{,}9 \cdot 10^{-4}$	400 000	$3 \cdot 10^6$	2,0	0,4
Th B	$1{,}8 \cdot 10^{-5}$	90 000	250 000	3,9	1,9
Th C	$1{,}2 \cdot 10^{-4}$	500 000	$2 \cdot 10^6$	1,5	0,6

Nach diesen Resultaten müssen wir natürlich auf die hypothetische Relation (b) verzichten. Trotzdem finden wir aber die interessante Regelmäßigkeit, daß bei den paarweise aufeinanderfolgenden β-strahlenden Elementen dem breiteren β-Spektrum immer ein kleineres Kastenvolumen entspricht:

$$r_0(\text{Ra B}) > r_0(\text{Ra C}), \qquad \Delta E_{\text{Ra B}} < \Delta E_{\text{Ra C}},$$
$$r_0(\text{Ra D}) > r_0(\text{Ra E}), \qquad \Delta E_{\text{Ra D}} < \Delta E_{\text{Ra E}},$$
$$r_0(\text{Th B}) > r_0(\text{Th C}), \qquad \Delta E_{\text{Th B}} < \Delta E_{\text{Th C}}.$$

Fräulein Prof. L. Meitner und den Herren Dr. K. Donat und Dr. K. Philipp möchte ich für wichtige Mitteilungen und anregende Besprechungen auch an dieser Stelle herzlich danken.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Chemie.

Funkenlichteinrichtung.

Von **Hans Boas** in Berlin.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 17. Januar 1930.)

Es wird eine Einrichtung beschrieben, mit Hilfe deren Funkenlicht durch Kondensatorentladungen erzeugt wird. Durch Verkürzung der Eigenschwingungsdauer des Entladekreises ergibt sich eine besonders große Helligkeit der Funkenlinien. Die Einrichtung besitzt eine selbsttätige Vorschubeinrichtung der Elektroden, die durch das Entladepotential geregelt wird.

Im Jahre 1911 wurde von mir die erste Anlage gebaut, bei der Kondensatorentladungen zur Erzeugung von Funkenlicht verwendet werden. Diese Einrichtung ist durch die Untersuchungen des Herrn Warburg in der Wissenschaft bekanntgeworden. Aus den Veröffentlichungen des Herrn Warburg kann man ersehen, daß die Spektrallinien, besonders im Ultravioletten, die mit Hilfe von Kondensatorentladungen erzeugt werden, bei geeignetem Bau der Apparatur eine ganz außerordentliche Helligkeit besitzen. Diese Helligkeit ist um ein Vielfaches größer als die Helligkeit von Linien, die auf irgendeinem anderen Wege erzeugt werden. Kommt es also darauf an, ganz besonders helle Spektrallinien zu erzielen, so steht die Kondensatorentladung unerreicht da.

Neuerdings sind diese Funkenlichtgeräte von mir weiter entwickelt und elektrisch so verbessert worden, daß die Helligkeit der Linien eine weitere Steigerung erfahren konnte. Daneben sind mechanische Verbesserungen angebracht, die für den Gebrauch von Vorteil sind.

Früher mußte man den Abstand der Elektroden, die einem starken Abbrand unterworfen sind, von Hand auf gleicher Größe halten. Die neuen Einrichtungen sind mit einer Vorrichtung versehen, die mit Hilfe eines elektrostatischen Relais, das einen Vorschubmotor beeinflußt, die Elektroden auf einem Abstand gleichen Entladepotentials hält, so daß man während längerer Zeit ein Licht ziemlich konstanter Helligkeit ohne Eingriff von Hand erhält.

Infolgedessen dürfte eine Beschreibung der neuen verbesserten Einrichtung am Platze sein.

Allgemeine Betrachtungen elektrischer Art. Wie aus der Einleitung hervorgeht, dient als Lichtquelle der Entladungsfunke einer Kapazität. Die Kapazität kann in verschiedener Weise aufgeladen werden. Da heute fast überall Wechselstrom von 50 Perioden dem Netz entnommen

werden kann, ist es das einfachste, die Kapazität mit Hilfe des verfügbaren Wechselstromes auf die gewünschte Ladehöhe zu bringen. Erfolgt die Ladung in scharfer Resonanz mit der Wechselstromquelle, so hat man den Vorteil, daß jede unnötige Energievergeudung in Fortfall kommt. Man erhält Funken von zeitlich genau gleichem Abstand voneinander und beseitigt die Neigung zur Lichtbogenbildung, so daß also jede folgende Entladung mit demselben Entladepotential einsetzt wie die erste bzw. die vorangehenden. Trifft man die Einrichtung in der eben geschilderten Weise, so wird auch im Funken selbst jede nutzlose Energievergeudung vermieden. Bekanntermaßen entlädt sich ein Kondensator über eine Funkenstrecke weg oszillatorisch derart, daß die Schwingungsdauer der einsetzenden elektrischen Schwingungen durch die elektrischen Konstanten des Entladekreises, also durch die Kapazität und die im Kreise liegende Induktivität gegeben ist. Sind beide Größen bekannt, so läßt sich mit der Thomsonschen Gleichung die Schwingungsdauer ohne weiteres berechnen.

Die Schwingungen in einer solchen Entladung sind wegen der Verluste in den Kondensatoren, in der Leitung und im Funken gedämpft, weil während des Entladungsvorganges unter Berücksichtigung der Resonanzladung während der Entladung keine Energiezufuhr stattfindet.

Der Verlustwiderstand von Kondensatoren läßt sich heute auf sehr kleine Beträge herunterbringen, so daß in der Kapazität praktisch so gut wie keine Energie verlorengeht. Der metallische Entladekreis läßt sich ebenfalls ziemlich weit im Widerstand verringern, wenn auch nicht so weit wie die Kondensatoren, so daß also fast die ganzen Verluste in der Funkenstrecke liegen, die sich dort infolge der lokalen Erhitzung außerordentlich günstig auf die Erhöhung der Temperatur des Funkens bzw. der in ihm erzeugten Spektrallinien auswirken. Je größer der Kondensator gewählt wird, je kleiner die Induktivität, je kleiner die Schwingungsdauer, um so größer ist die im Kreise fließende Stromstärke der ersten und weitaus stärksten Entladung.

Die Verkleinerung der Induktivität kann nur bis zu einem gewissen Grade vorgenommen werden, weil die Kapazität in ihrer praktischen Ausführung ein räumliches Gebilde ist. Es spielt deswegen die geschickte Anordnung der Kapazität und die Leitungsführung bis zum Funken eine erhebliche Rolle. Das Entladepotential selbst ist durch den Elektrodenabstand und die Form der Elektroden bedingt. Der Abstand muß aus optischen Gründen innerhalb gewisser enger Grenzen bleiben. Die Form der Elektroden läßt sich bei starkem Abbrand, bei dem scharfe Kanten

auftreten, nicht so günstig halten, als wenn beispielsweise eine Kugelfunkenstrecke mit glatter Oberfläche zur Verfügung stände, so daß in Wirklichkeit das Entladepotential immer niedriger sein wird, als das einer gleich weit eingestellten Kugelfunkenstrecke.

Versucht man das Entladungspotential und damit den Energiewert durch Entfernung der Elektroden zu erhöhen, so erreicht man dadurch insofern nicht viel, weil der Funken dann nicht mehr immer denselben Weg geht, sondern Bogenwege einschlägt, und, da das Funkenlicht möglichst unverändert seinen Platz behalten soll, verliert man bei spektraler Zerlegung an Licht mehr, als man durch die Steigerung der Energiemenge gewonnen hat. Im allgemeinen wird eine Elektrodenentfernung von 7 mm die obere praktische Grenze sein. Der Weg zur Vergrößerung der Entladeenergie ist dadurch derart vorgezeichnet, daß eine Erhöhung dieser Energie nur durch Vergrößerung der Kapazität vorgenommen werden kann.

Leidener Flaschen der bekannten alten Bauart sind wegen ihrer räumlichen Ausdehnung und ihrer Ausbreitungsinduktivität nicht als zweckmäßig zu betrachten.

Im Aufbau der Glimmerkondensatoren, in der Beseitigung ihrer Verluste sind im Laufe der vergangenen Jahre wesentliche Verbesserungen vorgenommen worden, auf Grund deren man heute allein den Glimmerkondensator als bestgeeignete Kapazität bezeichnen muß. Der Verlustwinkel eines guten Glimmerkondensators liegt in der Größenordnung von einer Minute oder weniger. Er ist also so klein, wie er mit einem Glaskondensator kaum erreicht werden kann.

Der Glimmerkondensator hat aber noch weitere Vorteile. Die hohe Dielektrizitätskonstante des Glimmers in Verbindung mit seiner hohen Durchschlagsfestigkeit erlaubt den Raum, den die Kapazität beansprucht, und der, wie oben angeführt, für die Größe der Wellenlänge von wesentlicher Bedeutung ist, stark einzuschränken. Dadurch wird der Leitungsweg verkürzt und die Induktivität des Kreises vermindert. Die Durchschlagsfestigkeit eines Glimmerkondensators ändert sich mit der Temperatur in den hier in Betracht kommenden Größen so gut wie nicht. Ein warmer Glaskondensator hält nicht entfernt die Ladespannung aus wie ein kalter. Der Glimmerkondensator vermeidet Strahlungsverluste an seinen Belegungen infolge des Aufbaues. In dieser Beziehung steht er vollkommen unerreicht da. Die Spannungsfestigkeit wird dadurch erzielt, daß mehrere größere Teilkondensatoren in Reihe geschaltet werden, so daß die Belegungen des Einzelkondensators auf so niedriger Spannung

bleiben, daß eine Strahlung ausgeschlossen ist. Der ganze Kondensator wird zur größeren Sicherheit außerdem noch im Vakuum mit einem Dielektrikum imprägniert. Um bei einem Glaskondensator diesen gedrängten Aufbau zu erreichen, müßte man den Glasplatten eine so geringe Dicke geben, bei der sie keine mechanische Festigkeit mehr hätten.

Um noch einmal auf die Ladung unter Resonanz zurückzukommen, muß erwähnt werden, daß die Dauer der Funkenschwingungen so klein ist gegenüber der sekundlichen Entladezahl, daß während der eigentlichen Entladung tatsächlich der Spannungszustand Null von seiten der Ladequelle im Kondensator besteht. Im Funken gleicht sich daher nichts weiter aus als die Ladespannung, die man einmal dem Kondensator erteilt hat.

Diese allgemeinen elektrischen Betrachtungen sind für jede Funkenlichtanlage zu beachten. Zu ihnen hinzu kommen aber noch gewisse andere Bedingungen, die nun besprochen werden sollen.

Läßt man die in günstiger Weise erzeugten Funken in freier Luft zwischen Elektroden überschlagen und beobachtet den Funken, so zeigt sich der eigentliche Entladungsvorgang aus zwei Teilen bestehend. Erstens aus der eigentlichen Funkenlinie, die dem Blitzstrahl vergleichbar den Raum zwischen den Elektroden überbrückt. Um diese Funkenlinie herum ballt sich aber zweitens die sogenannte Aureole. Die elektrischen Oszillationen spielen sich allein in der Funkenlinie ab. Die Aureole besteht aus ionisierter Luft. Ihre Dauer ist von der Schwingungsdauer der Entladung so gut wie unabhängig; sie ist viel größer als die Dauer des Funkens. Dies ist bereits an der ersten Funkenaufnahme zu sehen, die Feddersen zur Bestimmung der Schwingungsdauer ausgeführt hat. Das Licht, das man verwenden will, entsteht in der Funkenlinie, sie ist der eigentliche Strahler. Die Aureole ist eine unerwünschte Nebenerscheinung, die infolge ihrer Absorption die Lichtintensität des Funkens schwächt. Infolgedessen ist es vorteilhaft, die Funkenstrecke dauernd zu blasen, um die Aureole wegzufegen und die Funkenlinie freizulegen. Die Richtung des Luftstromes geht dabei am besten quer zum Funken, aber in Sehrichtung. Das ist praktisch am einfachsten dadurch zu erreichen, daß man die doch vorhandene optische Einrichtung als Teil einer Gebläsevorrichtung ausbildet. Zu diesem Zwecke führt man die Gebläseluft in den Rohrstutzen ein, der das Linsensystem enthält, und läßt sie durch eine Düse, die sich in nächster Nähe des Funkens befindet, unter starkem Druck gegen den Funken treten. Die Aureole wird bei dieser Anordnung

in Richtung der optischen Achse nach hinten fortgeblasen, an eine Stelle, wo sie nicht mehr stört.

Der Funken muß außerdem in einem geschlossenen Raum übergehen. Manche Metalle (besonders Zink) erzeugen starkgiftige Dämpfe, die unter allen Umständen fortgeschafft werden müssen, so daß sie keine schädliche Wirkung auf den Beobachter ausüben können. An Stelle der Gebläseluft können mit Vorteil reine Gase verwendet werden.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die eigentlichen Metalllinien nur einen Bruchteil der Lichtquelle abgeben, weil sie von zahlreichen außerordentlich stark strahlenden Gaslinien meistens überlagert sind. Kommt es daher nicht auf die reine Linie als solche, sondern mehr auf einen, wenn auch eng begrenzten, Spektralbereich an, dann wird man den Vorteil der stark strahlenden Gaslinien nicht unbenutzt lassen und ihn je nach Lage der Linien durch Wahl geeigneter Gase ausnutzen. In diesem Falle wird die Gebläseluft durch das entsprechende komprimierte Gas ersetzt.

Die mechanische Einrichtung. Metalle, die leicht verdampfbar und deswegen besonders zur Erzeugung heller Funkenlinien geeignet sind, werden natürlich einem starken Abbrande unterworfen sein. Da bei jedem Funken eine große Vergasung eintritt, ist es deswegen wünschenswert, eine Einrichtung zu treffen, die einen automatischen Nachschub der Elektroden in Abhängigkeit vom Entladepotential bewirkt.

Dieses Problem ist dadurch gelöst worden, daß mit der Funkenstrecke eine Art von elektrostatischem Relais verbunden wird. Das Relais besteht im wesentlichen aus zwei Metallplatten, die eine kleine Kapazität bilden. Die eine Metallplatte ist fest bzw. nur einstellbar angeordnet, die andere Metallplatte hängt aber in einer möglichst reibungsfreien Achslagerung, so daß sie in einem gewissen Spielraum gegenüber der anderen beweglich ist. Die zweite Metallplatte trägt einen isolierten Arm. Der Arm wird im Ruhezustand durch die Abzugswirkung einer einstellbaren Schraubenfeder gegen ein Widerlager angezogen. Das Widerlager ist, um ein Kleben zu verhindern, aus Achat hergestellt. Der Arm trägt an der gegenüberliegenden Seite einen Metallkontakt, dem ebenfalls einstellbar ein zweiter Kontakt gegenüber steht. Diese beiden Kontakte bilden bei ihrer Trennung eine Unterbrechung in einer Strombahn, auf die weiter unten zurückgekommen wird. Die Stärke der Abzugsfeder und ihre Zugspannung ist so bemessen, daß bei einer gewissen Höhe der elektrischen Spannung zwischen den beiden Metallplatten die Federkraft überwunden, die Platten gegeneinander gezogen und dadurch die beiden Kontakte zur

Berührung gebracht werden. Da die elektrostatischen Anziehungskräfte und die Federkräfte nicht miteinander konform verlaufen, so wird sich die bewegliche Kondensatorplatte im allgemeinen im labilen Gleichgewicht befinden. Das hat zur Folge, daß der Regelvorgang ein wenig stärker vor sich geht, als es der jeweiligen Spannung entspricht. Das hat aber nichts auf sich, da der in Wirklichkeit von der beweglichen Platte infolge

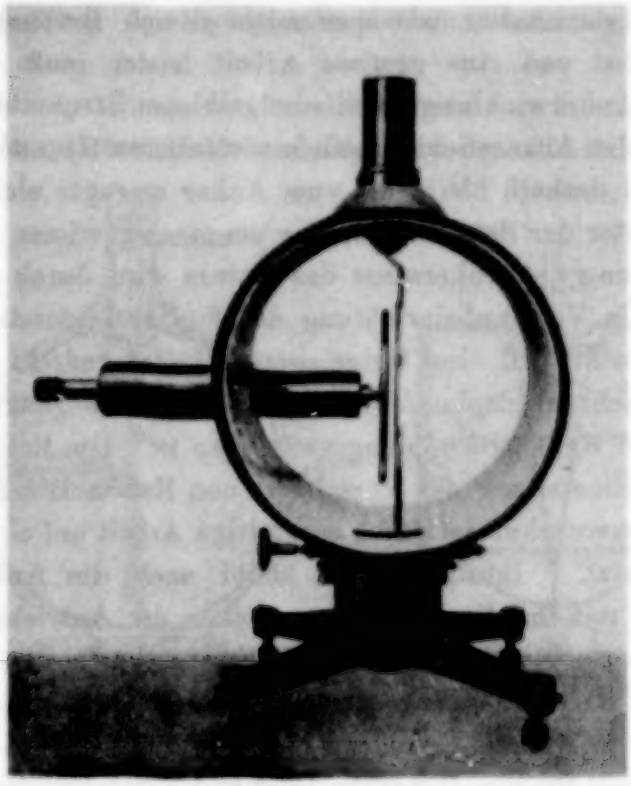


Fig. 1. Relais-Ansicht.

der Anziehung zurückgelegte Weg so klein ist, daß die dem Weg proportionale Kraft, verglichen mit der dem Quadrat des Weges proportionalen Kraft, einen ganz geringfügigen Unterschied verursacht.

Die Strombahn, in der die Relaiskontakte liegen, geht über den Ankerkreis eines kleinen Nebenschlußelektromotors, dessen Feld dauernd erregt gehalten wird. Der Anker dieses Motors ist so gewickelt, daß er bei seiner normalen Antriebsspannung nur eine sehr geringe Drehzahl in der Sekunde hat. Der Anker hat demnach eine sehr hohe Windungszahl.

Würden im Anker keine elektrischen Verluste infolge von Reibung und Hysteresis auftreten, so würde die Drehung des Ankers beim Strom Null erfolgen. Es würde demnach auch der ohmische Widerstand des Ankerdrahtes keine Rolle spielen, der Anker würde sich genau so schnell

drehen, daß er die an ihm liegende Antriebsspannung restlos kompensieren würde. Würde man den Ankerstromkreis trennen, so würde der Anker infolge seines eigenen Trägheitsmomentes zunächst mit der gleichen Drehzahl weiterlaufen. Bei der Trennung würde also keine elektromotorische Kraft auftreten. Dieser Zustand würde für eine Kontakteinrichtung ideal sein, denn es könnten an den Kontakten bei der Trennung keine Funken auftreten. Dieser Idealzustand läßt sich in Wirklichkeit leider nicht erreichen, weil der Anker, wie eben schon gesagt, Reibungs- und Hysteresisverluste hat und eine gewisse Arbeit leisten muß. Infolgedessen läuft in der Ankerwicklung auch ein gewisser Strom, der infolge des Widerstandes der Ankerwicklung einen zusätzlichen Spannungsverlust zur Folge hat, und deshalb bleibt die vom Anker erzeugte elektromotorische Gegenkraft hinter der Betriebsspannung um einen gewissen Betrag zurück.

Die Drehung der Ankerachse des Motors wird durch ein Schneckengetriebe auf die Vorschubeinrichtung der Funkenelektroden dadurch zur Wirkung gebracht, daß eine festgelagerte Mutter gedreht wird, die mit einer langen Schraubenspindel mit rechts- und linksgängigem Gewinde vermittels einer Reibungskupplung verbunden ist. Die Reibungskupplung gestattet eine Einstellung des Vorschubes von Hand. Die Arbeitsleistung beim Elektrodenvorschub ist durch sorgfältige Arbeit auf ein sehr geringes Maß herabgesetzt. Infolge davon bleibt auch die Ankerstromstärke sehr klein und mit ihr die Differenz zwischen der Antriebsspannung und der elektromotorischen Gegenkraft. Die Kontakte arbeiten also in Wirklichkeit unter außerordentlich günstigen Verhältnissen fast funkenfrei. Benutzt man die übliche Spannung der Lichtleitung von 220 Volt als Antriebsspannung für den Motor, so beträgt der Betriebsstrom nur wenige Milliampere und der Spannungsverlust im Anker nur einige Volt. Infolge dieser Verhältnisse ist eine lange Haltbarkeit der Kontakte gewährleistet.

Die Spannung zwischen den Elektrometerplatten verläuft nach genau denselben Gesetzen, die für den Verlauf der Ladespannung am Kondensator gültig sind. Im Augenblick eines Funkenüberganges in der Funkenstrecke wird der Kondensator entladen. Dies findet meist in dem Augenblick statt, in dem die Ladespannung am Kondensator ein Maximum erreicht hat. Im Verlaufe der ersten Viertelperiode fällt demnach die Klemmenspannung des Transformators auf Null. Im Verlaufe der zweiten Viertelperiode steigt die Klemmenspannung des Transformators, also auch die Klemmenspannung an der Kapazität infolge der Resonanz auf einen Wert an, der bereits oberhalb desjenigen Wertes liegt, der durch das Übersetzungsverhältnis allein gegeben sein würde. Erfolgt jetzt wieder

eine Entladung, so wiederholt sich derselbe Vorgang von neuem. Arbeitet man aber nicht mit 100, sondern mit einer geringeren Funkenzahl, also z. B. 50 in der Sekunde, so geht die Spannung in der dritten Viertelperiode wieder durch Null, um im Verlaufe der vierten Viertelperiode infolge der Resonanz auf einen noch erheblich höheren Wert anzusteigen. Daraus ersieht man, daß der Spannungsverlauf an den Kondensatorplatten kein sinusförmiger ist. Dieser Vorgang ist insofern von Bedeutung, als ihm durch die Entfernung der Kondensatorplatten voneinander Rechnung getragen werden muß.

Die Effektivspannung, die für die Berechnung der Anziehungskraft der beiden Relaisplatten maßgebend ist, liegt deshalb tiefer als der dem

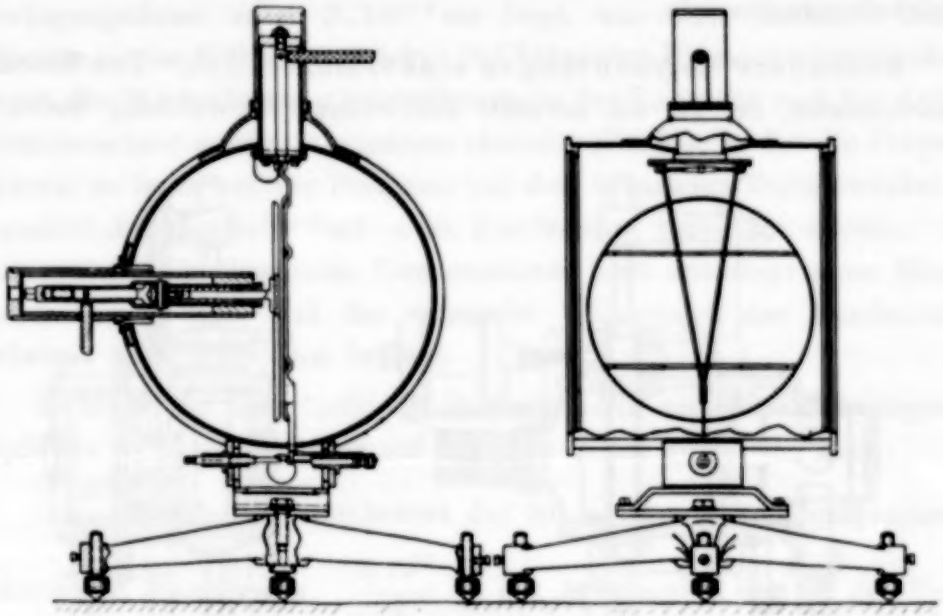


Fig. 2. Relais-Schnitt.

Entladepotential entsprechende Effektivwert. Zudem tritt zwischen den Kondensatorplatten ein Variieren der Anziehungskraft ein, dessen Impulszahl von der Zahl der sekundlichen Funken abhängt. Infolgedessen vibriert die bewegliche Kondensatorplatte und es tritt zwischen den Unterbrecherkontakten periodisch schnell Stromunterbrechung und Stromschluß auf, so daß die Kontakte nach Art des Tyrillreglers arbeiten. Der Motoranker erhält nun auch nur kurzzeitige Stromstöße, derenzufolge sich bei ihm eine Drehzahl einstellt, die unterhalb der normalen liegt. Gleichzeitig wird aber durch diesen mechanischen Vorgang verhindert, daß ein Kleben an den Relaiskontakten stattfindet, und dadurch wird die Regulierung mittels des elektrostatischen Relais auf konstantes Entladepotential außerordentlich genau.

Die Einrichtung besteht demnach

1. aus einem Resonanztransformator, der die Ladung der Kapazität im Anschluß an ein vorhandenes Wechselstromnetz bewirkt,
2. aus einem Kondensator als Energiespeicher,
3. aus einem Funkenraum mit optischem Abschluß und Vorschubmotor, Anschluß für den Ventilator und den notwendigen Verbindungsleitungen zwischen Kapazität und Funkenraum,
4. aus dem elektrostatischen Relais, das den Motorgang regelt,
5. aus einem Spezial-Hochdruckgebläse,
6. aus dem für den Ventilatormotor nötigen Anlasser und Regulator.

Der Vorschubmotor muß ebenso wie der Motor für das Gebläse ein Gleichstrommotor sein.

Besondere Betrachtungen elektrischer Art. Der Resonanztransformator, der für die normale Einrichtung Verwendung findet, hat

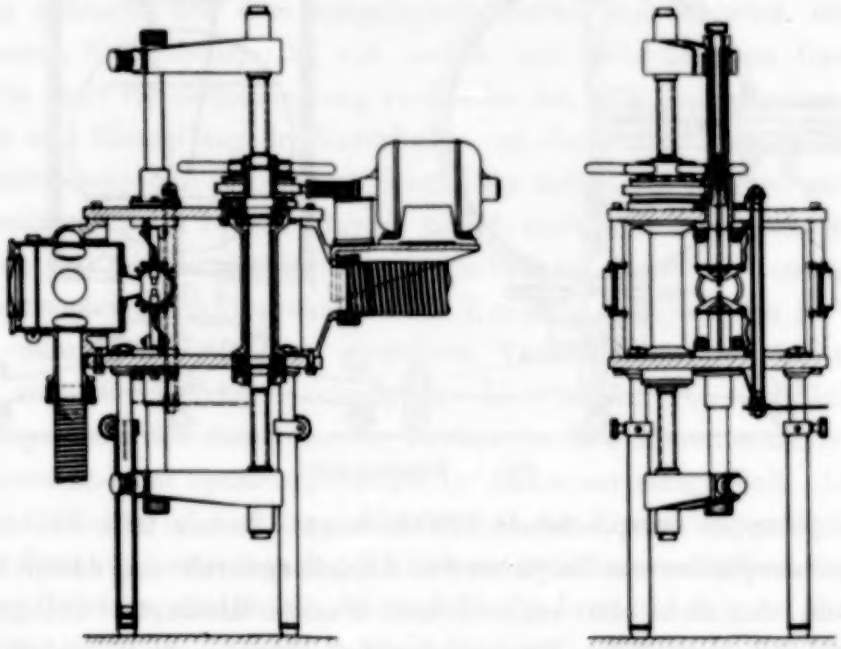


Fig. 3. Funkenraum.

eine Ladeleistung von 15 Watt im Einzelfunken. Das hat folgende Bedeutung:

Der Transformator lädt bei jedem Wechsel des Wechselstromes, in dessen Kreise er liegt, eine Kapazität C auf eine bestimmte Spannung E. Die Größe des Transformators ist so bemessen, daß der Kondensator, unter Annahme von 100 sekundlichen Aufladungen, in der Einzelladung eine Elektrizitätsmenge im Kondensator aufspeichern kann, die bei ihrer

Entladung als obere Grenze den Arbeitswert 15 leistet. Formelmäßig ausgedrückt heißt das: $\frac{C \cdot E^2}{2} = 15$. Die Kapazität besitzt eine Größe von 0,09 μF. Setzt man den Wert der Kapazität in die Arbeitsgleichung ein, so ergibt sich daraus, daß der Kondensator bei jeder Ladung auf eine Spannung von 18200 Volt maximal gebracht wird. Dies entspricht bei Annahme einer Sinuskurve einem Effektivwert von 12900 Volt. Bei dieser Spannung wird eine Funkenstrecke von 7 bis 8 mm durchschlagen. Der Stromkreis durch die Kapazität hindurch und die Verbindung von der Kapazität mit der Funkenstrecke hat eine gewisse Induktivität. Diese Induktivität ist soweit heruntergesetzt, daß die auftretende Eigenschwingungsdauer unter $2 \cdot 10^{-6}$ sec liegt, was einer höchsten Grenzwellenlänge von 600 m entspricht. Bei bekannter Eigenschwingungsdauer können die Wechselstromscheinwiderstände der Kapazität und der Induktivität berechnet werden; sie müssen einander gleich sein. Ist die Frequenz bekannt, so kann aus der Frequenz und dem bekannten Verlustwinkel der Kapazität der ohmische Verlust im Kondensator berechnet werden. Der Verlustwinkel der benutzten Kondensatoren liegt unterhalb einer Minute. Daraus ergibt sich, daß der ohmische Widerstand des Kondensators höchstens $1{,}03 \cdot 10^{-3}$ Ohm beträgt.

Es bleibt nur noch übrig, die Stromstärke in der ersten Schwingungsamplitude zu berechnen, was auf folgende Weise geschehen kann:

$\frac{C \cdot E^2}{2}$ stellt den Arbeitswert der im Kondensator aufgespeicherten elektrischen Energie dar. $\frac{L \cdot J^2}{2}$ ist der Arbeitswert der bei der Unterbrechung des Stromes J auftritt, der die Induktivität L durchflossen hat. Diese beiden Arbeitswerte müssen bei Außerachtlassung der Dämpfungsverluste durch den ohmischen Widerstand einander gleich sein und infolgedessen bieten sie ein Mittel, die Stromstärke im Kreise zu berechnen. Diese Stromstärke stellt sich im vorliegenden Falle auf 3650 Amp. Dieser Wert ist gleich dem Wert, den man durch Rechnung erhält, wenn man wechselstromtechnisch aus dem Scheinwiderstande der Induktivität und aus der Effektivspannung den Strom berechnet. Die Induktivität, von der oben schon gesagt worden ist, daß sie im Resonanzfalle dem Wechselstromwiderstand des Kondensators gleichkommt, hat die Größe von $1{,}13 \cdot 10^{-6}$ Henry unter Annahme der 600 m-Welle.

Berücksichtigen muß man dabei natürlich, daß, wenn man für einen Funken die Wärmeenergie ausrechnen will, man nicht etwa die gefundene

Stromstärke mit der Zahl der aufeinanderfolgenden Perioden in der Einzelentladung multiplizieren darf, sondern man muß von der Voraussetzung ausgehen, daß in diesem Einzelfunken, der aus einer Reihe von Schwingungen besteht, eine Energie von nicht mehr als 15 Joule in Licht und Wärme umgewandelt wird.

Um dem Leser über den elektrischen Umsatz des aus Kapazität und Induktivität bestehenden Gebildes eine Anschauung zu vermitteln, sei folgendes angeführt:

Wir nehmen an, daß es sich um einen ungedämpften Schwingungsvorgang handelt, dann wird bei einem Effektivwert der Spannung von 12800 Volt an den Belegungen des Kondensators und einer Effektivstromstärke von 3650 Amp. in diesem Gebilde eine Scheinleistung von 46700 kVA erzeugt. Wie oben bereits angeführt, errechnet sich aus dem Verlustwinkel von einer Minute im Kondensator ein Wirkwiderstand von etwa 0,001 Ohm. Dieser Wirkwiderstand bedeutet bei der eben genannten Stromstärke von 3630 Amp. einen elektrischen Verlust von etwa 13,5 kW. Durch Division der Scheinleistung in die Wirkleistung erhält man einen Verlust von 0,029 % der Scheinleistung. Man ersieht daraus, welch außerordentlich guter Elektrizitätsumsatz mit Hilfe eines Kondensators möglich ist. Der in der Induktivität auftretende elektrische Verlust wird im allgemeinen größer sein als der im Kondensator, aber etwa von der gleichen Größenordnung. Dagegen ist der ohmische Verlust im Funken um vieles größer, so daß diesem Verlust gegenüber die elektrischen Verluste des Kreises im allgemeinen unberücksichtigt bleiben können. Von den theoretisch möglichen 15 Joule bleibt also ein prozentisch sehr hoher Teilbetrag für die reine Funkenwirkung übrig.

Wäre es möglich, die Induktivität im Kreise zu verkleinern und damit die Frequenz zu erhöhen, so würde zwar bei gleich großem Kondensator und gleich hoher Ladespannung der gesamte Energievorrat sich gleichbleiben, die im Augenblick der Entladung wirksame Stromstärke würde jedoch eine Vergrößerung erfahren, was zur Folge hätte, daß die momentan im Funken auftretenden Temperaturen und die Menge des vergasten Metalles ansteigt, wodurch die Helligkeit des Funkens zunehmen würde.

Setzt man umgekehrt die Größe der Induktivität herauf und behält den elektrischen Energievorrat im Kondensator bei, so bleibt zwar der Arbeitswert wieder der gleiche, dagegen sinkt die Momentanstromstärke ab, und das hat zur Folge, daß Vergasungshöhe und Temperatur niedriger werden, wodurch demnach auch die Helligkeit des Lichtes zurückgeht.

Aus diesen Darlegungen erklärt sich ohne weiteres der Einfluß einer zusätzlichen Induktivität im Entladekreise, die ja auch benutzt worden ist, um die Intensität der äußerst stark entwickelten Gaslinien herabzusetzen. Es erklärt sich daraus auch, warum der Kondensatorfunke optisch ganz andere Verhältnisse darstellt als eine Lichtbogenentladung mit Gleich- oder Wechselstrom bei gleichem Energieaufwande.

Mit dem Transformator kann in weiten Grenzen die sekundliche Funkenzahl dadurch verändert werden, daß die Kopplung mehr oder minder vergrößert oder verkleinert und das Übersetzungsverhältnis geändert wird. Zu dem letzten Zwecke besitzen die Primärspulen verschiedene Anschlüsse, die das Übersetzungsverhältnis zu verändern gestatten. Die höchste Funkenzahl, die bei 50 Perioden in Resonanz erreicht werden kann, ist 100 in der Sekunde. Sie läßt sich bis auf wenige Einzelentladungen in der Sekunde, falls dies erwünscht sein sollte, heruntersetzen.

Durch den selbsttätigen Vorschub der Elektroden in Abhängigkeit vom Entladepotential kann die Funkenstrecke stundenlang hintereinander ohne Bedienung arbeiten und ist damit in den Kreis der üblichen Lichtquellen eingerückt.

Zur Dynamik der Saiten und Seile.

Dritte Mitteilung †.

Plötzliche Bremsung beweglicher Belastungen.

Von **Harry Schmidt** in Köthen.

(Eingegangen am 18. Januar 1930.)

Im Anschluß an die vorhergehende Mitteilung wird die Auslenkung eines homogenen gespannten Seils für den Fall der plötzlich erfolgenden Bremsung einer über das Seil in gleichförmiger Bewegung hinwegwandernden konstanten Belastung von endlicher Angriffslänge bzw. konstanten Einzellast berechnet.

11. Nachdem in der vorhergehenden Mitteilung die Wirkung frei beweglicher, über ein gespanntes homogenes Seil mit konstanter Geschwindigkeit hinwegwandernder Belastungen ermittelt ist, wenden wir uns nunmehr der Behandlung von Bremsvorgängen zu, die insbesondere für die praktische Berechnung von Kabelkränen Interesse verdient. Da die Seilbeanspruchung bei plötzlich erfolgender Bremsung der Belastung naturgemäß am größten sein wird, so können wir uns hier auf die Betrachtung dieses Falles beschränken; es sei jedoch hervorgehoben, daß die Übertragung der nachstehenden Untersuchung auf Bremsvorgänge mit allmählichem, z. B. linearem Geschwindigkeitsabfall, über die bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll, keine wesentlichen Schwierigkeiten bereitet.

Indem wir zunächst eine das Seil zur Zeit $t = 0$ betretende, mit der konstanten Geschwindigkeit v_0 fortschreitende gleichförmige Belastung von der Angriffslänge δ und dem Betrage p_0 pro Längeneinheit ins Auge fassen, sei zur Fixierung der Vorstellung angenommen, daß die plötzliche Bremsung in dem der Einschränkung

$$\frac{\delta}{v_0} < t_0 < \frac{l}{v_0} \tag{11,1}$$

unterworfenen Zeitpunkt $t = t_0$ erfolge, in dem sich also die volle Belastung auf dem Seil befindet (vgl. Fig. 2 der vorhergehenden Mitteilung). Alsdann ist die Seilbelastung $p(x,t)$ durch

$$p(x,t) = \begin{cases} p_1^*(x,t) & \text{für} \quad t < t_0, \\ p_2^*(x) & \text{für} \quad t > t_0 \end{cases} \tag{11,2}$$

† Fortsetzung der vorhergehenden Mitteilungen (ZS. f. Phys. **59**, 117, 1929; **60**, 269, 1930) mit fortlaufender Abschnitts- und Formelnumerierung.

mit

$$p_1^*(x,t) = \left\{\begin{array}{lll} 0 & \text{für} & 0 < x < \xi, \\ p_0 & \text{für} & \xi < x < \xi + \delta, \\ 0 & \text{für} & \xi + \delta < x < l \end{array}\right\} \qquad (11,21)$$

und

$$p_2^*(x) = \left\{\begin{array}{lll} 0 & \text{für} & 0 < x < \xi_0, \\ p_0 & \text{für} & \xi_0 < x < \xi_0 + \delta, \\ 0 & \text{für} & \xi_0 + \delta < x < l \end{array}\right\} \qquad (11,22)$$

gegeben, falls

$$\xi + \delta = v_0 t \qquad (11,23)$$

und

$$\xi_0 + \delta = v_0 t_0 \qquad (11,24)$$

gesetzt wird. Wegen (1, 21) kann (11, 21) mit (11, 23) in der Form

$$p_1^*(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t + \delta) z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t) z}}{z}\, dz \right\}, \qquad (11,31)$$

desgleichen (11, 22) mit (11, 24) in der Form

$$p_2^*(x) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t_0 + \delta) z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t_0) z}}{z}\, dz \right\} \qquad (11,32)$$

geschrieben werden, und ebenso wird gemäß (11, 2)

$$p(x,t) = p_1(x,t) + p_2(x,t) \qquad (11,4)$$

mit

$$p_1(x,t) = \frac{p_1^*(x,t)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-(t - t_0)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta$$

und

$$p_2(x,t) = \frac{p_2^*(x)}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(t - t_0)\zeta}}{\zeta}\, d\zeta,$$

wofür sich nach Einführung von (11, 31) bzw. (11, 32)

$$p_1(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{-(t - t_0)\zeta}}{\zeta \cdot 2\pi i} \cdot \left\{ \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t + \delta) z}}{z}\, dz - \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{e^{(x - v_0 t) z}}{z}\, dz \right\} d\zeta \qquad (11,41)$$

bzw.

$$p_2(x,t) = \frac{p_0}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(t-t_0)\zeta}}{\zeta\,.\,2\pi i}\cdot\left\{\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-v_0t_0+\vartheta)z}}{z}\,dz-\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{e^{(x-v_0t_0)z}}{z}\,dz\right\}d\zeta \qquad (11,42)$$

ergibt.

Mit (11,4) liefert nun (1,3) die gesuchte Lösung $w(x,t)$ in der Form

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho}\cdot\{W_1(x,t)+W_2(x,t)\}, \qquad (11,5)$$

in der die Funktionen $W_1(x,t)$ und $W_2(x,t)$ die den beiden Summanden des Ansatzes (11,4) entsprechenden, den im ersten Abschnitt formulierten Rand- und Anfangsbedingungen genügenden Partikularlösungen darstellen. Gemäß den Ausführungen des dritten Abschnitts gilt

$$\left.\begin{aligned}
W_1(x,t) = {}& \frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{z}\cdot\left\{e^{(x-v_0t+\vartheta)z}-e^{(x-v_0t)z}\right\}\cdot K_1(x,t;z)\,dz\\
&-\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{+i\infty}\frac{1}{z}\cdot\left\{e^{(l-v_0t+\vartheta)z}-e^{(l-v_0t)z}\right\}\cdot K_2(x,t;z)\,dz\\
&-\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{1}{z}\cdot\left\{e^{(\vartheta-v_0t)z}-e^{-v_0tz}\right\}\cdot K_3(x,t;z)\,dz\\
&+\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{2\nu\pi l^2\,.\,\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)}{z\,.\,(\nu^2\pi^2+l^2z^2)}\cdot f_\nu(z)\cdot K_1^{(\nu)}(x,t;z)\,dz\\
&-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{2l^3\,.\,\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)}{cz\,.\,(\nu^2\pi^2+l^2z^2)}\cdot f_\nu(z)\cdot K_2^{(\nu)}(x,t;z)\,dz\\
&-\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{1}{2\pi i}\cdot\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty}\frac{2l^3v_0\,.\,\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi ct}{l}\right)}{c\,.\,(\nu^2\pi^2+l^2z^2)}\cdot f_\nu(z)\cdot K_1^{(\nu)}(x,t;z)\,dz,
\end{aligned}\right\}(11,6)$$

falls

$$f_\nu(z) = 1-e^{\vartheta z}+(-1)^\nu\,.\,e^{(l+\vartheta)z}-(-1)^\nu\,.\,e^{lz} \qquad (11,61)$$

sowie

$$K_1(x,t;z) = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{-(t-t_0)\zeta}}{\zeta\cdot\{(\zeta+v_0 z)^2-c^2z^2\}}\,d\zeta,$$

$$K_2(x,t;z) = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{-(t-t_0)\zeta}}{\zeta\cdot\{(\zeta+v_0 z)^2-c^2z^2\}}\cdot\frac{e^{\frac{\zeta+v_0 z}{c}x}-e^{-\frac{\zeta+v_0 z}{c}x}}{e^{\frac{\zeta+v_0 z}{c}l}-e^{-\frac{\zeta+v_0 z}{c}l}}\,d\zeta,$$

$$K_3(x,t;z) = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{-(t-t_0)\zeta}}{\zeta\cdot\{(\zeta+v_0 z)^2-c^2z^2\}}\cdot\frac{e^{\frac{\zeta+v_0 z}{c}(l-x)}-e^{-\frac{\zeta+v_0 z}{c}(l-x)}}{e^{\frac{\zeta+v_0 z}{c}l}-e^{-\frac{\zeta+v_0 z}{c}l}}\,d\zeta$$

und

$$K_1^{(\nu)}(x,t;z) = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{t_0\zeta}}{\zeta\cdot\{\nu^2\pi^2c^2+l^2(\zeta+v_0 z)^2\}}\,d\zeta,$$

$$K_2^{(\nu)}(x,t;z) = \frac{1}{2\pi i}\cdot\int_{\alpha-i\infty}^{\alpha+i\infty}\frac{e^{t_0\zeta}}{\nu^2\pi^2c^2+l^2(\zeta+v_0 z)^2}\,d\zeta$$

gesetzt wird. Für $W_2(x,t)$ hingegen kann der im vierten Abschnitt durchgeführten Rechnung sofort die Relation

$$W_2(x,t) = \begin{cases} W_2^{(1)}(x) + W_2^{(0)}(x,t) & \text{für} \quad t \geqq t_0, \\ 0 \quad \text{für} \quad t \leqq t_0 \end{cases} \qquad (11,7)$$

mit

$$W_2^{(1)}(x) = \begin{cases} \left(l - v_0t_0 + \frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta x}{lc^2} & \text{für} \quad 0 \leqq x \leqq v_0t_0 - \delta, \\ \left(l - v_0t_0 + \frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta x}{lc^2} - \frac{(x - v_0t_0 + \delta)^2}{2c^2} & \text{für} \quad v_0t_0 - \delta \leqq x \leqq v_0t_0, \\ \left(v_0t_0 - \frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta(l-x)}{lc^2} & \text{für} \quad v_0t_0 \leqq x \leqq l \end{cases} \qquad (11,71)$$

und

$$W_2^{(0)}(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty}\frac{2l^2}{\nu^2\pi^2c^2}\left\{\cos\frac{\nu\pi v_0}{l}\left(t_0 - \frac{\delta}{v_0}\right) - \cos\left(\frac{\nu\pi v_0 t_0}{l}\right)\right\}\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-t_0)\right] \qquad (11,72)$$

entnommen werden, so daß sich die definitive Lösung unseres Problems auf die Auswertung von (11, 6) reduziert.

12. In bezug auf die mit Benutzung von (1, 2) vorzunehmende Berechnung der in (11, 6) auftretenden Integrale können wir uns kurz fassen. Zunächst ergibt sich

$$K_1(x,t;\varepsilon) = \begin{cases} K_1^*(x,t;\varepsilon) & \text{für} \quad t \leqq t_0, \\ 0 \quad \text{für} \quad t \geqq t_0, \end{cases} \tag{12, 11}$$

$$K_2(x,t;\varepsilon) = \begin{cases} K_2^*(x,t;\varepsilon) & \text{für} \quad t \leqq t_0, \\ 0 \quad \text{für} \quad t \geqq t_0, \end{cases} \tag{12, 12}$$

$$K_3(x,t;\varepsilon) = \begin{cases} K_3^*(x,t;\varepsilon) & \text{für} \quad t \leqq t_0, \\ 0 \quad \text{für} \quad t \geqq t_0 \end{cases} \tag{12, 13}$$

mit

$$K_1^*(x,t;\varepsilon) = -\frac{1}{(c^2 - v_0^2)\varepsilon^2} + \frac{e^{(t-t_0)(c+v_0)\varepsilon}}{2c(c+v_0)\varepsilon^2} + \frac{e^{-(t-t_0)(c-v_0)\varepsilon}}{2c(c-v_0)\varepsilon^2}, \tag{12, 21}$$

$$\left.\begin{aligned} K_2^*(x,t;\varepsilon) = &-\frac{1}{(c^2 - v_0^2)\varepsilon^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0\varepsilon}{c}x} - e^{-\frac{v_0\varepsilon}{c}x}}{e^{\frac{v_0\varepsilon}{c}l} - e^{-\frac{v_0\varepsilon}{c}l}} \\ &+ \left\{\frac{e^{(t-t_0)(c+v_0)\varepsilon}}{2c(c+v_0)\varepsilon^2} + \frac{e^{-(t-t_0)(c-v_0)\varepsilon}}{2c(c-v_0)\varepsilon^2}\right\} \cdot \frac{e^{x\varepsilon} - e^{-x\varepsilon}}{e^{l\varepsilon} - e^{-l\varepsilon}} \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{(t-t_0)v_0\varepsilon} \cdot \frac{(-1)^\nu \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu^*(t,\varepsilon)}{(l^2\varepsilon^2 + \nu^2\pi^2)(l^2 v_0^2 \varepsilon^2 + \nu^2\pi^2 c^2)}, \end{aligned}\right\} \tag{12, 22}$$

$$\left.\begin{aligned} K_3^*(x,t;\varepsilon) = &-\frac{1}{(c^2 - v_0^2)\varepsilon^2} \cdot \frac{e^{\frac{v_0\varepsilon}{c}(l-x)} - e^{-\frac{v_0\varepsilon}{c}(l-x)}}{e^{\frac{v_0\varepsilon}{c}l} - e^{-\frac{v_0\varepsilon}{c}l}} \\ &+ \left\{\frac{e^{(t-t_0)(c+v_0)\varepsilon}}{2c(c+v_0)\varepsilon^2} + \frac{e^{-(t-t_0)(c-v_0)\varepsilon}}{2c(c-v_0)\varepsilon^2}\right\} \cdot \frac{e^{(l-x)\varepsilon} - e^{-(l-x)\varepsilon}}{e^{l\varepsilon} - e^{-l\varepsilon}} \\ &- \sum_{\nu=1}^{\infty} e^{(t-t_0)v_0\varepsilon} \cdot \frac{\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot g_\nu^*(t,\varepsilon)}{(l^2\varepsilon^2 + \nu^2\pi^2)(l^2 v_0^2 \varepsilon^2 + \nu^2\pi^2 c^2)}, \end{aligned}\right\} \tag{12, 23}$$

wobei

$$g_\nu^*(t,\varepsilon) = \frac{2l^2}{c} \cdot \left\{\nu\pi c \cdot \cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-t_0)\right] - l v_0 \varepsilon \cdot \sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-t_0)\right]\right\} \tag{12, 3}$$

zu setzen ist. Ferner wird für jedes x und jedes t

$$K_1^{(\nu)}(x,t;z) = \frac{1}{l^2 v_0^2 z^2 + \nu^2 \pi^2 c^2} - \frac{e^{-v_0 t_0 z}}{\nu \pi c (l^2 v_0^2 z^2 + \nu^2 \pi^2 c^2)} \cdot \left\{ \nu \pi c \cdot \cos\left(\frac{\nu \pi c t_0}{l}\right) + l v_0 z \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi c t_0}{l}\right) \right\} \Bigg\} \quad (12,41)$$

und

$$K_2^{(\nu)}(x,t;z) = \frac{e^{-v_0 t_0 z}}{\nu \pi c l} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi c t_0}{l}\right). \quad (12,42)$$

Trägt man diese Ausdrücke in (11,6) ein, so verschwindet der Faktor von

$$\frac{e^{(t-t_0)(c+v_0)z}}{2c(c+v_0)z^3} + \frac{e^{-(t-t_0)(c-v_0)z}}{2c(c-v_0)z^3},$$

und man erhält mit Benutzung der im sechsten Abschnitt eingeführten Bezeichnungen

$$W_1(x,t) = \sum_{n=1}^{6} J_n(x,t) + \sum_{n=1}^{4} J_n^{(\nu)}(x,t) \quad \text{für} \quad t \leqq t_0, \quad (12,51)$$

hingegen für $t \geqq t_0$

$$W_1(x,t) = \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{2l^2 \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot f_\nu(z)}{cz(\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)(\nu^2 \pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)} \cdot \{g_\nu(t,z) - e^{-v_0 t_0 z} \cdot g_\nu^*(t,z)\}\, dz. \quad (12,52)$$

Gemäß (7,8) und (7,81) gilt nun

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{2\pi i} \cdot \int_{a-i\infty}^{a+i\infty} \frac{2l^2 \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot f_\nu(z)}{cz(\nu^2\pi^2 + l^2 z^2)(\nu^2 \pi^2 c^2 + l^2 v_0^2 z^2)} \cdot g_\nu(t,z)\, dz = \sum_{n=1}^{4} J_n^{(\nu)}(x,t)$$

$$= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2l^2 v_0^2}{\nu^3 \pi^3 c^2 (c^2 - v_0^2)} \cdot \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cdot F_\nu(t)$$

mit

$$F_\nu(t) = \cos\left(\frac{\nu \pi c}{l} t\right) - \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{\delta}{v_0}\right)\right]$$

$$- (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l}{v_0}\right)\right] + (-1)^\nu \cdot \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}\left(t - \frac{l+\delta}{v_0}\right)\right],$$

und da unter Beachtung von (11, 1)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi i}\int\limits_{a-i\infty}^{a+i\infty} e^{-v_0 t_0 z}\cdot f_\nu(z)\cdot\frac{2l^3\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)\cdot g_\nu^*(t,z)}{cz(\nu^2\pi^2+l^2z^2)(\nu^2\pi^2c^2+l^2v_0^2z^2)}\,dz\\
&=\frac{2l^3v_0^2(-1)^\nu\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{\nu^3\pi^3c^2(c^2-v_0^2)}\\
&\qquad\cdot\left\{\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}\left(t-\frac{l+\delta}{v_0}\right)\right]-\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}\left(t-\frac{l}{v_0}\right)\right]\right\}\\
&-\frac{2l^3\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{\nu^3\pi^3(c^2-v_0^2)}\\
&\cdot\left\{\cos\left[\frac{\nu\pi v_0}{l}\left(t_0-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]-\cos\left(\frac{\nu\pi v_0}{l}t_0\right)\right\}\cdot\cos\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-t_0)\right]\\
&+\frac{2l^3v_0\cdot\sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right)}{\nu^3\pi^3c(c^2-v_0^2)}\\
&\cdot\left\{\sin\left[\frac{\nu\pi v_0}{l}\left(t_0-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]-\sin\left(\frac{\nu\pi v_0}{l}t_0\right)\right\}\cdot\sin\left[\frac{\nu\pi c}{l}(t-t_0)\right]
\end{aligned}\right\}\quad(12,53)$$

wird, so lassen sich (12, 51) und (12, 52) wegen (8, 8) folgendermaßen zusammenfassen:

$$W_1(x,t)=\left\{\begin{array}{l}\left(1+\frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot\overline{W}_1^{(1)}(x,t)+W_{10}^{(1)}(x,t)\ \text{für}\ 0\leqq t\leqq\frac{\delta}{v_0},\\ \left(1+\frac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot\overline{W}_1^{(2)}(x,t)+W_{10}^{(2)}(x,t)\ \text{für}\ \frac{\delta}{v_0}\leqq t\leqq t_0,\\ W_1^{(0)}(x,t)\ \text{für}\ t\geqq t_0\end{array}\right\}(12,6)$$

mit

$$\overline{W}_1^{(1)}(x,t)=\left\{\begin{array}{l}\frac{x\cdot v_0t}{lc^2}\left(l-\frac{v_0t}{2}\right)-\frac{x^2}{2c^2}\ \text{für}\ 0\leqq x\leqq v_0t,\\ \frac{(l-x)\cdot v_0^2t^2}{2lc^2}\ \text{für}\ v_0t\leqq x\leqq l,\end{array}\right\}\quad(12,61)$$

$$\overline{W}_1^{(2)}(x,t)=\left\{\begin{array}{l}\left(l-v_0t+\frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta x}{lc^2}\ \text{für}\ 0\leqq x\leqq v_0t-\delta,\\ \left(l-v_0t+\frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta x}{lc^2}-\frac{(x-v_0t+\delta)^2}{2c^2}\\ \qquad\text{für}\ v_0t-\delta\leqq x\leqq v_0t,\\ \left(v_0t-\frac{\delta}{2}\right)\cdot\frac{\delta(l-x)}{lc^2}\ \text{für}\ v_0t\leqq x\leqq l\end{array}\right\}\quad(12,62)$$

und

$$\left.\begin{aligned} W_{10}^{(1)}(x,t) &= -\frac{v_0^2\, x\,(l-x)\,(2\,l-x)}{6\,l\,c^2\,(c^2-v_0^2)} \\ &\quad + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^3\,v_0^3}{\nu^3\,\pi^3\,c^2\,(c^2-v_0^3)} \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)\cdot\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right), \end{aligned}\right\} \tag{12,63}$$

$$\left.\begin{aligned} W_{10}^{(2)}(x,t) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^3\,v_0^2}{\nu^3\,\pi^3\,c^2\,(c^2-v_0^3)} \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right) \\ &\quad \cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]\right\} \end{aligned}\right\} \tag{12,64}$$

sowie

$$\left.\begin{aligned} W_1^{(0)}(x,t) &= \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2\,v_0^2}{\nu^3\,\pi^3\,c^2\,(c-v_0^2)} \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right) \\ &\quad \cdot\left\{\cos\left(\frac{\nu\,\pi\,c\,t}{l}\right) - \cos\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}\left(t-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]\right\} \\ &\quad + \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2 \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)}{\nu^3\,\pi^3\,(c^2-v_0^2)} \cdot\left\{\cos\left[\frac{\nu\,\pi\,v_0}{l}\left(t_0-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]\right. \\ &\quad \left. - \cos\left(\frac{\nu\,\pi\,v_0}{l}\,t_0\right)\right\}\cdot\cos\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}\,(t-t_0)\right] \\ &\quad - \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2\,v_0 \cdot \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,x}{l}\right)}{\nu^3\,\pi^3\,c\,(c^2-v_0^2)} \cdot\left\{\sin\left[\frac{\nu\,\pi\,v_0}{l}\left(t_0-\frac{\delta}{v_0}\right)\right]\right. \\ &\quad \left. - \sin\left(\frac{\nu\,\pi\,v_0}{l}\,t_0\right)\right\}\cdot\sin\left[\frac{\nu\,\pi\,c}{l}\,(t-t_0)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{12,65}$$

13. Tragen wir jetzt (11, 7) und (12, 6) in (11, 5) ein, so ergibt sich

$$w(x,t) = \frac{p_0}{\varrho}\cdot W(x,t), \tag{13,1}$$

wobei mit Benutzung von (11, 71) und (11, 72) sowie von (12, 61) bis (12, 65)

$$W(x,t) = \begin{cases} \left(1+\dfrac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot \overline{W}_1^{(1)}(x,t) + W_{10}^{(1)}(x,t) \\ \qquad\qquad \text{für } 0 \leqq t \leqq \dfrac{\delta}{v_0}, \\ \left(1+\dfrac{v_0^2}{c^2-v_0^2}\right)\cdot \overline{W}_1^{(2)}(x,t) + W_{10}^{(2)}(x,t) \\ \qquad\qquad \text{für } \dfrac{\delta}{v_0} \leqq t \leqq t_0, \\ W_2^{(1)}(x) + W_2^{(0)}(x,t) + W_1^{(0)}(x,t) \text{ für } t \geqq t_0 \end{cases} \tag{13,11}$$

zu setzen ist. Hiermit ist dann die vollständige, sämtlichen Rand-, Anfangs- und Übergangsbedingungen genügende Lösung für den von uns betrachteten Bremsvorgang aufgefunden.

Für den Fall einer plötzlich gebremsten Einzellast vom Betrage P_0 ist in (13, 1) $p_0 = \frac{P_0}{\delta}$ zu setzen und der Grenzübergang $\delta \to 0$ zu vollziehen. Dies liefert

$$w^*(x,t) = \frac{P_0}{\varrho} \cdot W^*(x,t) \tag{13,2}$$

mit

$$W^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{l} \left(1 + \frac{v_0^2}{c^2 - v_0^2}\right) \cdot \overline{W}_1^*(x,t) + W_{10}^*(x,t) \\ \qquad \text{für } 0 \leqq t \leqq t_0 < \frac{l}{v_0}, \\ W_2^*(x) + W_{20}^*(x,t) \text{ für } t \geqq t_0, \end{array} \right\} \tag{13,21}$$

wobei

$$\overline{W}_1^*(x,t) = \left\{ \begin{array}{ll} (l - v_0 t)\frac{x}{l c^2} & \text{für } 0 \leqq x \leqq v_0 t, \\ \frac{v_0 t}{l c^2}(l - x) & \text{für } v_0 t \leqq x \leqq l \end{array} \right\} \tag{13,31}$$

und

$$\overline{W}_2^*(x) = \left\{ \begin{array}{ll} (l - v_0 t_0)\frac{x}{l c^2} & \text{für } 0 \leqq x \leqq v_0 t_0, \\ \frac{v_0 t_0}{l c^2}(l - x) & \text{für } v_0 t_0 \leqq x \leqq l \end{array} \right\} \tag{13,32}$$

sowie

$$W_{10}^*(x,t) = -\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0}{\nu^2 \pi^2 c (c^2 - v_0^2)} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right) \tag{13,33}$$

und

$$\begin{aligned} \overline{W}_{20}^*(x,t) = &-\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0}{\nu^2 \pi^2 c (c^2 - v_0^2)} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right) \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0^2}{\nu^2 \pi^2 c^2 (c^2 - v_0^2)} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \sin\left(\frac{\nu \pi v_0 t_0}{l}\right) \cos\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t - t_0)\right] \\ &+ \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l v_0}{\nu^2 \pi^2 c (c^2 - v_0^2)} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \cos\left(\frac{\nu \pi v_0 t_0}{l}\right) \sin\left[\frac{\nu \pi c}{l}(t - t_0)\right] \end{aligned}$$

oder

$$\begin{aligned} W_{20}^*(x,t) = &\\ &\frac{v_0}{2 l c^2 (c - v_0)} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l^2}{\nu^2 \pi^2} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \left[\sin\left\{\frac{\nu \pi}{l}[v_0 t_0 + c(t - t_0)]\right\} - \sin\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right)\right] \\ &- \frac{v_0}{2 l c^2 (c + v_0)} \cdot \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2 l^2}{\nu^2 \pi^2} \sin\left(\frac{\nu \pi x}{l}\right) \left[\sin\left\{\frac{\nu \pi}{l}[v_0 t_0 - c(t - t_0)]\right\} + \sin\left(\frac{\nu \pi c t}{l}\right)\right] \end{aligned} \tag{13,34}$$

gilt. Nun stellt die Reihe

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{2\,l^2}{\nu^2\pi^2} \sin\left(\frac{\nu\pi x}{l}\right) \cdot \sin\left(\frac{\nu\pi y}{l}\right)$$

die Fourierentwicklung der stetigen, mit der Periode $2l$ periodisch fortzusetzenden ungeraden Funktion

$$\varphi_x(y) = \left\{ \begin{array}{rl} -(l+y)\,.\,x & \text{für } -l \leqq y \leqq -x, \\ y\,.\,(l-x) & \text{für } -x \leqq y \leqq x, \\ (l-y)\,.\,x & \text{für } x \leqq y \leqq l \end{array} \right\} \qquad (13,4)$$

dar, so daß sich (13, 33) bzw. (13, 34) auf die für praktische Berechnungen bequemere Form

$$W_{10}^{\bullet}(x,t) = -\frac{v_0}{l\,c\,(c^2-v_0^2)} \cdot \varphi_x(ct) \qquad (13,41)$$

bzw.

$$W_{20}^{\bullet}(x,t) = \frac{v_0}{2\,l\,c^2\,(c-v_0)} \{\varphi_x[v_0 t_0 + c(t-t_0)] - \varphi_x(ct)\}$$
$$- \frac{v_0}{2\,l\,c^2\,(c+v_0)} \{\varphi_x[v_0 t_0 - c(t-t_0)] - \varphi_x(-ct)\} \qquad (13,42)$$

bringen lassen.

Leipzig, Theoretisch-physikalisches Institut, Januar 1930.

Relativistische L-Dubletts im Röntgengebiet.

Von **Josef Zahradníček** in Brünn.

(Eingegangen am 18. Januar 1930.)

Man berechnet die Abschirmungszahl s, indem man für die relativistischen L-Dubletts von der Formel für die Wellenzahlen der wasserstoffähnlichen Spektren ausgeht. Die erhaltenen Werte von s deuten darauf hin, daß die Abschirmungszahl eine Funktion der Ordnungszahl ist.

In seinem Buche „Atombau und Spektrallinien“ führt A. Sommerfeld die Größe des L-Dubletts in Wellenzahlen in der Form einer Reihe an*:

$$\Delta\nu_L = 2_1 - 2_2 = R\left(\frac{E}{e}\right)^4 \frac{\alpha^2}{2^4}\left[1 + \frac{5\,\alpha^2}{2\,.\,2^2}\left(\frac{E}{e}\right)^2 + \frac{53\,\alpha^4}{8\,.\,2^3}\cdot\left(\frac{E}{e}\right)^4 + \cdots\right],$$

wo $\alpha^2 = 5{,}315\,.\,10^{-5}$ die Sommerfeldsche Konstante der Feinstruktur, R die Rydbergsche Konstante, $E/e = Z - s$ die effektive Kernladungszahl bedeutet. Daraus wird der angenäherte Wert für die Abschirmungszahl s aus der Gleichung**

$$(Z-s)^2 = \left(\frac{2^2}{\alpha}\sqrt{\frac{\Delta\nu}{R}} - 5\,\frac{\Delta\nu}{R}\right)\left(1 + \frac{19}{32}\alpha^2\,\frac{\Delta\nu}{R}\right)$$

berechnet. In einer Tabelle — Tabelle 43 — sind die Werte der Zahl s enthalten. Sie schwanken um einen Mittelwert $s = 3{,}492$.

Man kann in einer anderen Weise die Zahl s berechnen, wenn man von der Formel der Wellenzahlen für die wasserstoffähnlichen Spektren***

$$\frac{\nu}{R} = \frac{2}{\alpha^2}\left\{\left[1 + \frac{\left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}{\left[n'_a + \sqrt{k_a^2 - \left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}\right]^2}\right]^{-1/2} - \left[1 + \frac{\left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}{\left[n'_e + \sqrt{k_e^2 - \left(\alpha\frac{E}{e}\right)^2}\right]^2}\right]^{-1/2}\right\}$$

ausgeht. Wir brauchen nur gleichzusetzen

$$n'_a = 0, \quad k_a = 2, \quad n'_e = 1, \quad k_e = 1.$$

---

* A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 443. Braunschweig 1924.

** l. c. S. 447.

*** l. c. S. 418.

Dann erhalten wir

$$\frac{\Delta W}{mc^2} = \frac{h\Delta\nu}{mc^2} = \frac{\alpha^2}{2}\cdot\frac{\Delta\nu}{R} = \frac{1}{\sqrt{1+\frac{x^2}{4-x^2}}} - \frac{1}{\sqrt{1+\frac{x^2}{(1+\sqrt{1-x^2})^2}}},$$

wo

$$\alpha\frac{E}{e} = x$$

gesetzt wurde. Die rechte Seite formen wir folgendermaßen um:

$$\frac{\sqrt{4-x^2}}{2} - \frac{\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}}}{\sqrt{2}} = \frac{(1-\sqrt{1-x^2})^2}{2(\sqrt{4-x^2}+\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}})}$$

$$= \frac{x^4}{2(\sqrt{4-x^2}+\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}})(1+\sqrt{1-x^2})^2}.$$

Wenn wir die Identität

$$4-x^2 = 2(1+\sqrt{1-x^2}) + (1-\sqrt{1-x^2})^2$$

$$= 2(1+\sqrt{1-x^2})\left[1+\frac{(1-\sqrt{1-x^2})^2}{2(1+\sqrt{1-x^2})}\right]$$

berücksichtigen, erhalten wir

$$\frac{\alpha^2\Delta\nu}{R} \equiv A = \frac{x^4}{\sqrt{2}(1+\sqrt{1-x^2})^{3/2}\left[1+\sqrt{1+\frac{x^4}{2(1+\sqrt{1-x^2})^3}}\right]}.$$

Setzen wir

$$\frac{x^4}{2(1+\sqrt{1-x^2})} = y, \quad \frac{A}{\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}}} = a,$$

so ist

$$a = \frac{y}{1+\sqrt{1+y}}, \quad y = a(a+2).$$

Es ist also

$$x^4 = (1+\sqrt{1-x^2})^2 A(A+2\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}}),$$

und daraus

$$x^2 = (1+\sqrt{1-x^2})\sqrt{A(A+2\sqrt{2}\sqrt{1+\sqrt{1-x^2}})}.$$

So erhalten wir

$$x = \alpha\frac{E}{e} = \alpha(Z-s)$$

als eine Funktion des Ausdrucks

$$A = \alpha^2\frac{\Delta\nu}{R},$$

welcher aus den röntgenospektroskopischen Messungen vollkommen bekannt ist; x kommt auf der rechten Seite nur in den Korrektionen vor.

In erster Annäherung erhalten wir, wenn wir auf der rechten Seite in den Korrektionsgliedern $x = 0$ setzen,

$$x^2 = \alpha^2 (Z - s)^2 = 2 \sqrt{A (A + 4)}.$$

So wurden die Werte s_1 der Tabelle berechnet; sie schwanken zwischen + 3,05 und — 3,79. Die Werte s_2 erhält man, wenn auf der

Element	$\Delta\nu/R$	s_1	s_2	s_3	s_4	s_5	s_6	s
41 Nb . . .	6,89	3,05	3,59	3,50	3,50	—	—	3,50
42 Mo . . .	7,70	2,98	3,57	3,47	3,47	—	—	3,47
44 Ru . . .	9,49	2,89	3,57	3,46	3,46	—	—	3,46
45 Rh . . .	10,48	2,85	3,59	3,47	3,47	—	—	3,47
46 Pd . . .	11,56	2,81	3,59	3,47	3,48	—	—	3,48
47 Ag . . .	12,69	2,79	3,63	3,50	3,50	—	—	3,51
48 Cd . . .	13,97	2,72	3,61	3,48	3,48	—	—	3,48
49 In . . .	15,29	2,68	3,64	3,50	3,50	—	—	3,50
50 Sn . . .	16,73	2,63	3,65	3,50	3,51	—	—	3,50
51 Sb . . .	18,29	2,55	3,65	3,49	3,50	—	—	3,50
52 Te . . .	19,94	2,50	3,66	3,50	3,50	—	—	3,50
53 J. . . .	21,71	2,44	3,67	3,50	3,51	—	—	3,51
55 Cs . . .	25,60	2,31	3,70	3,51	3,52	—	—	3,52
56 Ba . . .	27,70	2,26	3,74	3,53	3,54	—	—	3,54
57 La . . .	30,01	2,17	3,73	3,53	3,54	—	—	3,54
58 Ce . . .	32,38	2,12	3,77	3,55	3,56	—	—	3,56
59 Pr . . .	35,03	2,01	3,76	3,53	3,54	3,54	—	3,54
60 Nd . . .	37,86	1,89	3,74	3,50	3,52	3,51	—	3,51
62 Sm . . .	43,95	1,68	3,73	3,49	3,50	3,50	—	3,50
63 Eu . . .	47,19	1,60	3,77	3,50	3,52	3,51	—	3,52
64 Gd . . .	50,66	1,50	3,78	3,50	3,52	3,52	—	3,52
65 Tb . . .	54,38	1,38	3,80	3,49	3,51	3,51	—	3,51
66 Dy . . .	58,30	1,26	3,79	3,49	3,51	3,51	—	3,51
67 Ho . . .	62,46	1,14	3,79	3,48	3,50	3,50	—	3,50
68 Er . . .	66,85	1,01	3,80	3,47	3,50	3,50	—	3,50
69 Tu . . .	71,27	0,93	3,85	3,51	3,54	3,54	—	—
70 Yb . . .	76,09	0,80	3,87	3,51	3,54	3,54	—	3,5
71 Cp . . .	81,12	0,69	3,88	3,52	3,56	3,56	—	3,3
72 Hf . . .	86,76	0,49	3,86	3,48	3,52	3,52	—	—
73 Ta . . .	92,70	0,30	3,86	3,44	3,48	3,47	—	3,48
74 W . . .	98,54	0,18	3,88	3,47	3,50	3,50	—	3,51
76 Os . . .	111,08	— 0,07	3,97	3,52	3,57	3,57	—	3,49
77 Ir . . .	118,64	0,33	3,90	3,44	3,49	3,48	—	3,50
78 Pt . . .	125,92	0,50	3,93	3,45	3,50	3,49	—	3,51
79 Au . . .	133,80	0,70	3,93	3,43	3,49	3,48	—	3,49
81 Tl . . .	150,49	— 1,08	3,96	3,42	3,49	3,48	—	3,50
82 Pb . . .	160,02	1,35	3,91	3,36	3,44	3,42	3,43	3,44
83 Bi . . .	169,73	1,59	3,90	3,33	3,42	3,40	3,40	3,42
90 Th . . .	250,86	— 3,35	4,03	3,28	3,41	3,39	3,39	3,43
92 U . . .	278,71	3,79	4,13	3,31	3,47	3,44	3,44	3,49

rechten Seite der Gleichung $x = \alpha Z$ eingesetzt wird. Diese Werte liegen zwischen dem Minimum 3,57 und Maximum 4,13. Die Werte s_3 erhält man, wenn man auf der rechten Seite

$$x = \alpha (Z - s_3)$$

einsetzt. Nur das Ende der Tafel ausgenommen, schwanken die Werte s_3 um den Mittelwert 3,5. Es wurden noch s_4 und von $Z = 59$ bzw. $Z = 82$ an auch s_5 bzw. s_6 berechnet, bis bei dieser angenäherten Rechnung die Identität

$$s_k = s_{k-1} \quad (k = 3, 4, 5, 6)$$

bis auf $^1/_2$% erreicht wurde.

Unsere Tabelle stimmt mit den Sommerfeldschen Werten s in der ersten Hälfte bis zu $Z = 68$ fast vollkommen überein; bei größeren Ordnungszahlen zeigen beide Tabellen Differenzen, welche bis 2% der Mittelwerte betragen. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß die Abschirmungskonstante eine Funktion der Ordnungszahl ist.

Brünn, Physikalisches Institut der Masaryk-Universität.

Bemerkung zur Arbeit von E. Gaviola: „The efficiency of quenching collisions and the radius of the excited mercury atom“*.

Von S. Mrozowski in Warschau.

(Eingegangen am 11. Januar 1930.)

Herr Gaviola berechnet in einer Arbeit* aus den Stuartschen Beobachtungsdaten die Ausbeuten der auslöschenden Stöße zwischen angeregten Quecksilberatomen und denen des Zusatzgases und teilt in einer anderen kürzlich erschienenen Arbeit** Anwendungen der erworbenen Zahlenwerte mit. Obwohl das von Herrn Gaviola angewandte Verfahren der Extrapolierung der Ausbeute auf die Gasdichte Null prinzipiell richtig ist, scheinen mir seine Rechnungen mit einem Fehler behaftet zu sein, der seine Zahlenwerte ungenau gemacht hat. Dieser Fehler besteht in der Veränderlichkeit des Footeschen Faktors f mit der Intensität der Resonanzstrahlung. Herr Gaviola sieht in dieser Abhängigkeit des Faktors f eine wichtige Ergänzung der Footeschen Theorie***; dies ist aber, wie wir sehen werden, nicht richtig.

Foote betrachtet einen Gleichgewichtszustand, und berücksichtigt in seiner Gleichung die Vermehrung der Zahl N_1 der angeregten Atome durch Reabsorption (primäre, sekundäre und weitere Resonanzstrahlungen) durch den Ausdruck $(1-f)\,A\,N_1$, da er den Faktor f als das Verhältnis der nach außen ausweichenden zu der insgesamt ausgestrahlten Resonanzstrahlungsenergie definiert. Aus geometrischen Gründen der Stuartschen Anordnung setzt er $f = \frac{1}{2}$ und bekommt für die Intensität der Resonanzstrahlung (relativ zur absorbierten erregenden Strahlungsenergie)

$$J = \frac{1}{1+\dfrac{Z}{fA}} = \frac{1}{1+\dfrac{2Z}{A}}, \tag{1}$$

wo A den Einsteinschen Strahlungskoeffizienten, Z die Zahl der auslöschenden Stöße bedeutet.

Gaviola meint, daß in der Gleichgewichtsgleichung nur die primäre Resonanzstrahlung berücksichtigt wird, und als Ergänzung teilt er Betrachtungen mit, in denen er die höheren Resonanzstrahlungen stufenweise berücksichtigt. Die Betrachtung geht von der primären Resonanzstrahlung

* Phys. Rev. **33**, 309, 1929.
** Ebenda **34**, 1373, 1929.
*** Ebenda **30**, 288, 1927.

aus, deren relative Intensität $\frac{A}{A+Z} = K$ ist. Dann behauptet Gaviola, daß der Faktor f bei der Dichte der Zusatzgase Null, Eins beträgt, d. h. daß alles, was absorbiert, früher oder später auch reemittiert wird, $J = K$; im zweiten Grenzfall sehr starker Abschwächung wird $f = \frac{1}{2}$, weil $J = \frac{1}{2}K$, d. h. die reabsorbierte Strahlung wird sicherlich durch die Stöße zerstört sein (es wird die modifizierte Footesche Annahme gemacht, daß die Hälfte der primären Resonanzstrahlung reabsorbiert wird). Wenn man die Resonanzstrahlungen höherer Ordnungen berücksichtigt, so wird

$$J = \frac{K}{2} + \frac{K^2}{4} + \frac{K^3}{8} + \cdots, \tag{2}$$

da von der $K/2$ reabsorbierten primären Resonanzstrahlung nur der $K/2$-Teil nach außen als sekundäre Strahlung gelangen kann usw.

Gaviola legt seinen Betrachtungen folgende Definition des Faktors f zugrunde: $J = f.K$, und bekommt die Reihenentwicklung

$$f = \frac{1}{2} + \frac{K}{4} + \frac{K^2}{8} + \cdots \tag{3}$$

Diese Auffassung des Faktors f ist mit der Footeschen Definition ganz unverträglich. Der Verschiedenheit der Definition wegen ist vielleicht die Identität beider Betrachtungsweisen der Aufmerksamkeit Gaviola's entgangen: wenn man die Reihe (2) summiert, so bekommt man die Footesche Formel (1).

Da die Faktoren f in den Formeln (1) und (3) ganz andere Größen bezeichnen, ist es nicht zulässig, wie es Gaviola tut, sie miteinander zu kombinieren und die Funktion $f(J)$ daraus zu berechnen. Es werden auch alle weiteren Rechnungen, in denen die Abhängigkeit f von J benutzt wurde, Veränderungen erfahren müssen.

Die Formel (2) kann allgemein geschrieben werden

$$J = f_1 K + (1 - f_1) f_2 K^2 + (1 - f_1)(1 - f_2) f_3 K^3 + \cdots,$$

sie ist aber nicht genau der Formel (1) gleich, weil die Resonanzstrahlungen verschiedener Ordnungen auch etwas verschiedene Reabsorptionsfaktoren haben (da das primäre Resonanzbündel das Gefäß nicht ganz ausfüllt); bei Foote ist jedoch f ein Mittelwert für die Resonanzstrahlungen aller Ordnungen. Diese Differenzen sind aber klein; noch kleiner sind die Veränderungen, die Reabsorptionsfaktoren bei Veränderungen der Linienbreite mit der Dichte der Zusatzgase erfahren (das ist auch eine Funktion $f(J)$, nicht aber im Sinne von Gaviola).

Bemerkung zu meiner Arbeit: Beiträge zur Wellenoptik ... und zur Optik bewegter Körper*.

Von **Johannes Picht** in Potsdam-Neubabelsberg.

(Eingegangen am 29. Januar 1930.)

Herr Prof. v. Laue macht mich freundlichst darauf aufmerksam, daß die unter 5. und 6. erhaltenen Ergebnisse, die sich auf Reflexion und Brechung an einer rotierenden Ebene beziehen, nicht mehr der Wellengleichung $\Delta u - \frac{1}{c^2}\frac{d^2u}{dt^2} = 0$ genügen, mithin also falsch sein müssen. Ich danke Herrn Prof. v. Laue für diesen Hinweis und hoffe, in einiger Zeit auf die hiernach noch offene Frage zurückkommen zu können. Vorläufig stehen sich demnach die beiden geometrisch-optisch erhaltenen Ergebnisse, die in der obengenannten Arbeit unter „Bemerkungen zur Reflexion am rotierenden ebenen Spiegel" angeführt (nach H. A. Lorentz) bzw. abgeleitet wurden und die beide eine (allerdings verschiedene) Fokalwirkung des rotierenden ebenen Spiegels behaupten, einander widersprechend gegenüber.

Neubabelsberg, den 25. Januar 1930.

---

* ZS. f. Phys. **58**, 667, 1929.

Bewegungen von Wirbeln mit vertikaler Achse und endlichem kreisförmigem Querschnitt.

Von **B. Haurwitz** in Leipzig.

(Eingegangen am 18. Januar 1930.)

Die Untersuchungen von Helmholtz, Diro Kitao u. a. über die Bewegungen gerader Wirbelfäden umeinander werden auf endliche Wirbel von kreisförmigem Querschnitt ausgedehnt. Die Wirbelgeschwindigkeit im Innern braucht dabei nicht konstant, sondern nur radialsymmetrisch zu sein. Wirbel mit positivem (negativem) Rotationssinn bewegen sich in positivem (negativem) Sinne umeinander. Ist die horizontale Divergenz in den Wirbeln überwiegend positiv (negativ), was auf Vertikalbewegungen zurückgeführt werden kann, so entfernen (nähern) sich die Wirbel.

Helmholtz* hat untersucht, welche Bewegungen zwei geradlinige, der z-Achse parallele Wirbelfäden (d. h. Wirbelröhren mit unendlich kleinem Querschnitt) in einer unendlich ausgedehnten Flüssigkeit ausführen. Er fand, daß sie sich auf Kreisen um ihren gemeinsamen „Schwerpunkt" bewegen. Dieses Ergebnis ist in den meisten Lehrbüchern der Hydrodynamik zu finden. Man vergleiche insbesondere die elegante Darstellung von Kirchhoff**, der das Problem für beliebig viele Wirbelfäden behandelte und eine bemerkenswerte Analogie zu den Hamiltonschen kanonischen Gleichungen der Dynamik herstellen konnte. Alle diese Rechnungen liefern das Ergebnis, daß der Abstand der Wirbel voneinander konstant bleibt. Berücksichtigt man freilich die innere Reibung, so verändern die Wirbel auch ihren gegenseitigen Abstand***.

Wesentlich andere Ergebnisse erhielt Diro Kitao**** für Wirbelgebiete, in denen auch Vertikalströmungen herrschen (die zweidimensionale Strömung soll also im wirbelnden Teil auch Quellen oder Senken haben, die auf vertikale Bewegungen zurückzuführen sind). Er fand, daß zwei solche Wirbel ihren gegenseitigen Abstand verändern, sich nähern oder entfernen. Seine Ableitung enthält die einschränkende Voraussetzung, daß die Wirbelgebiete so weit voneinander entfernt sind, daß ihre Querschnittsdimensionen gegenüber ihrem Abstande voneinander zu vernachlässigen sind. Das läuft offenbar darauf hinaus, die Wirbel wie in den

* H. von Helmholtz, Über Integrale der hydrodynamischen Gleichungen, welche den Wirbelbewegungen entsprechen. Crelles Journ. **55**, 25, 1858.

** G. Kirchhoff, Vorlesungen über mathematische Physik I, 4. Aufl., Leipzig 1897, S. 259.

*** C. W. Oseen, Hydrodynamik, Leipzig 1927, S. 91/92.

**** Diro Kitao, Beiträge zur Theorie der Bewegung der Erdatmosphäre und der Wirbelstürme. Journ. Coll. of Science, Imp. Univ. Jap. 1887, 1889, 1895. Vgl. auch Ref. in Gerlands Beitr. z. Geophysik **21**, 81, 1929.

anderen erwähnten Arbeiten als Wirbelfäden von unendlich kleinem Querschnitt anzusehen.

Es soll nun im folgenden gezeigt werden, daß die Resultate von Diro Kitao, die ja die anderen Ergebnisse als Spezialfälle enthalten, auch für Wirbel von endlichem, d. h. nicht verschwindendem, kreisförmigem Querschnitt gelten, bei denen natürlich die Verhältnisse wegen der Kreissymmetrie am einfachsten liegen. Wir werden dabei in Übereinstimmung mit den anderen Arbeiten die Wirbelachse mit der Vertikalen zusammenfallen lassen. Im übrigen wird aus den nachstehenden Rechnungen deutlicher als aus denen von Diro Kitao zu ersehen sein, daß der Einfluß der Vertikalströmung im Innern die Veränderung des Abstandes der beiden Wirbel hervorbringt, die Wirbelbewegung selbst die rotierende Bewegung der beiden Wirbel umeinander.

Schließlich sei noch bemerkt, daß einige der abgeleiteten Formeln auch noch für beliebig viele kreisförmige Wirbelgebiete gültig bleiben. Wir geben diese Verallgemeinerungen deswegen nicht wieder, weil die Rechnungen zu umfangreich werden würden, ohne daß wesentlich Neues hinzukommt. Die Bahnen der Wirbel lassen sich außerdem nur für zwei Wirbel bestimmen (Zweikörperproblem).

1. Bevor wir zur Untersuchung der Bewegung von Wirbeln umeinander übergehen, wollen wir einige allgemeine Formeln ableiten, die später gebraucht werden.

Wir setzen das Medium, mit dem wir uns beschäftigen, als inkompressibel voraus. Im Unendlichen möge die Bewegung verschwinden.

$\boldsymbol{v}$ sei der Vektor* der Windgeschwindigkeit mit den Komponenten u, v, w, $\boldsymbol{\Omega}$ der Drehvektor der Erdrotation. Ist ϑ die geographische Breite, Ω der Betrag der Winkelgeschwindigkeit der Erdrotation, zeigt ferner die x-Achse unseres Bezugssystems nach Süden, die y-Achse nach Osten, die z-Achse nach dem Zenit, so sind die Komponenten von $\boldsymbol{\Omega}$

$$\Omega_x = -\Omega\cos\vartheta, \quad \Omega_y = 0, \quad \Omega_z = \Omega\sin\vartheta.$$

Wir werden gleich sehen, daß wir nur Ω_z in unseren Gleichungen behalten. Diese Größe sehen wir als konstant an, d. h. wir vernachlässigen die Änderungen der Breite ϑ, was natürlich bei Bewegungen über ausgedehnte Strecken bedenklich ist, aber mit Rücksicht auf die sonst auftretenden mathematischen Komplikationen notwendig ist. Prinzipiell neue Ergebnisse bringt übrigens die Berücksichtigung der Variabilität der Erdrotation wohl kaum für die Bewegung der Wirbel.

* Wir bezeichnen Vektoren durch fettgedruckte Buchstaben.

V sei das Potential der äußeren Kräfte (Schwere), p sei der Druck, ϱ die konstante Dichte, k der Guldberg-Mohnsche Reibungskoeffizient*. $\boldsymbol{v}_{\text{hor}}$ bedeute, daß nur die horizontalen Geschwindigkeitskomponenten berücksichtigt werden sollen, eine Bezeichnung, die übrigens unwesentlich ist, da wir uns auf ebene Bewegungen beschränken werden. $\bar{v}$ sei der Betrag des Geschwindigkeitsvektors. Dann gilt mit dem Guldberg-Mohnschen Reibungsansatz (Reibung proportional und entgegengesetzt dem Winde)

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla \boldsymbol{v} + 2\,\boldsymbol{\Omega} \times \boldsymbol{v} + k\,\boldsymbol{v}_{\text{hor}} = \nabla\left(V - \frac{p}{\varrho}\right)$$

oder nach einer bekannten Umformung

$$\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} + (\operatorname{rot} \boldsymbol{v} + 2\,\boldsymbol{\Omega}) \times \boldsymbol{v} + k\,\boldsymbol{v}_{\text{hor}} = \nabla\left(V - \frac{p}{\varrho} - \frac{\bar{v}^2}{2}\right);$$

durch Ausführung der Operation rot erhält man

$$\frac{\partial \operatorname{rot} \boldsymbol{v}}{\partial t} + \boldsymbol{v} \cdot \nabla (\operatorname{rot} \boldsymbol{v}) - (\operatorname{rot} \boldsymbol{v} + 2\,\boldsymbol{\Omega}) \cdot \nabla \boldsymbol{v} + k \operatorname{rot} \boldsymbol{v}_{\text{hor}} = 0. \qquad (1, 1)$$

Ferner ist

$$\operatorname{div} \boldsymbol{v} = 0. \qquad (1, 2)$$

Wir wollen nun voraussetzen, daß die Rotationsbewegung parallel der xy-Ebene vor sich geht, was ja schon in der Beschränkung auf das ebene Problem liegt. Dann sei

$$\operatorname{rot}_z \boldsymbol{v} = 2\,\zeta,$$

und die x- und y-Komponente von rot $\boldsymbol{v}$ verschwinden. Ferner muß aber, wie man aus (1, 1) sieht, auch noch $\Omega_x = 0$ gesetzt werden, damit die Bewegung wirklich parallel der xy-Ebene vor sich gehen kann.

Dann folgt aus (1, 1) schließlich

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \zeta}{\partial t} + u\frac{\partial \zeta}{\partial x} + v\frac{\partial \zeta}{\partial y} + w\frac{\partial \zeta}{\partial z} - (\zeta + \Omega_z)\frac{\partial w}{\partial z} + k\zeta &= 0, \\ -(\Omega_z + \zeta)\frac{\partial u}{\partial z} - k\frac{\partial v}{\partial z} &= 0, \\ -(\Omega_z + \zeta)\frac{\partial v}{\partial z} + k\frac{\partial u}{\partial z} &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (1, 3)$$

Der zweiten und dritten Bewegungsgleichung genügen die Annahmen

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{\partial v}{\partial z} = 0,$$

* Vgl. z. B. F. M. Exner, Dynam. Meteorologie, 2. Aufl., S. 108. Der Guldberg-Mohnsche Reibungsansatz, der nur die Grenzflächenreibung am Erdboden berücksichtigt, und auch diese nur unvollkommen, wird hier hauptsächlich gemacht, um den Vergleich mit den Resultaten von Diro Kitao zu erleichtern.

d. h. also, daß die horizontale Windgeschwindigkeit sich mit der Höhe nicht ändert. Diese Vereinfachung ist eine Folge der Beschränkung auf das ebene Problem. Damit folgt auch, daß

$$\frac{\partial \zeta}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y}\right) = 0.$$

Wir machen nun die Annahme, daß in der ganzen Ebene mit Ausnahme eines kreisförmigen Gebietes mit dem konstanten Radius R die Strömung wirbelfrei sei und keine Quellen oder Senken besitze. Das Innere des Kreisgebietes stelle eine flächenhafte Quelle oder Senke dar, derart, daß die Kontinuitätsgleichung lautet:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = -\gamma = \text{const.} \qquad (1,4)$$

Man erkennt, daß das z. B. der Fall wäre, wenn im Innern des Wirbelgebietes eine vertikale Strömung $w = \gamma z$ stattfinden würde. Positives γ würde demnach Aufsteigen und Einströmen, also eine Senke, negatives eine Quelle bedeuten. Wir hätten natürlich auch, von der Vorstellung eines vertikalen Luftstromes im Innern des Wirbels ausgehend, (1, 4) ableiten können. Das wäre aber inkonsequent gewesen, da wir ja eine zweidimensionale, der xy-Ebene parallele Strömung betrachten, bei der man natürlich die durch Vertikalbewegungen hervorgerufenen Erscheinungen als Quellen oder Senken zu deuten hat.

Die erste Gleichung (1, 3) verwandelt sich schließlich in

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} + u\frac{\partial \zeta}{\partial x} + v\frac{\partial \zeta}{\partial y} - (\zeta + \Omega_z)\gamma + k\zeta = 0. \qquad (1,5)$$

Mittels dieser Gleichung werden wir zunächst den Zusammenhang zwischen der Ergiebigkeit (Vertikalströmung), charakterisiert durch γ, und der Wirbelgeschwindigkeit ζ diskutieren.

Wir können nach Helmholtz* das Strömungsfeld in einen wirbelfreien Potentialanteil Φ und in einen potentiallosen Wirbelanteil W zerlegen. Dann ergibt sich für die Geschwindigkeitskomponenten der Ansatz

$$u = \frac{\partial \Phi}{\partial x} + \frac{\partial W}{\partial y}, \qquad v = \frac{\partial \Phi}{\partial y} - \frac{\partial W}{\partial x}.$$

Daraus folgt zur Bestimmung von Φ und W

$$-\gamma = \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} = \Delta \Phi,$$

$$2\zeta = \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = -\Delta W.$$

* H. von Helmholtz, a. a. O.

Wegen der Kreisform des Querschnittes des Wirbelgebietes können wir Kreissymmetrie voraussetzen und erhalten, wenn wir durch die Indizes „i“ und „a“ inneres und äußeres Gebiet unterscheiden,

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left[r\left(\frac{d\Phi}{dr}\right)_i\right] = -\gamma,$$

$$r\left(\frac{d\Phi}{dr}\right)_i = -\frac{\gamma}{2}r^2. \tag{1,6}$$

Die Integrationskonstante muß verschwinden, damit die Geschwindigkeit, die sich ja wie $\frac{d\Phi}{dr}$ verhält, im Wirbelzentrum endlich bleibt. Im äußeren Gebiet erhält man

$$\left(\frac{d\Phi}{dr}\right)_a = -\frac{\gamma}{2}\frac{R^2}{r}, \tag{1,7}$$

wobei die Integrationskonstante so gewählt ist, daß an der Grenze des Wirbelgebietes die beiden Werte stetig ineinander übergehen.

Durch nochmalige Integration erhalten wir bis auf unwesentliche Konstanten

$$\left.\begin{aligned}\Phi_i &= -\frac{\gamma}{2}r^2,\\ \Phi_a &= -\frac{\gamma}{2}R^2\ln r.\end{aligned}\right\} \tag{1,7a}$$

Die Gleichung (1, 5) können wir nun wegen der Kreissymmetrie schreiben

$$\frac{\partial\zeta}{\partial t} + \frac{d\Phi}{dr}\frac{d\zeta}{dr} + (k-\gamma)\zeta - \Omega_z\gamma = 0. \tag{1,8}$$

Diese Gleichung wird zunächst für das Außengebiet beider Wirbel wegen $\gamma = \zeta = 0$ erfüllt.

Ist ferner auch im Innern $\gamma = 0$, und verschwindet die Reibung ($k = 0$), so kann ζ insbesondere konstant sein. Diesen Fall werden wir in Abschn. 2 untersuchen. In diesem Falle rotiert die Flüssigkeit im Innern des Wirbels wie ein starrer Zylinder. Experimentell kann man einen solchen Wirbel erzeugen, indem man einen rotierenden Zylinder in der Flüssigkeit schwimmen läßt*. Infolge der inneren Reibung gerät dann die Flüssigkeit ebenfalls in Bewegung. Hat sich nach einiger Zeit ein stationärer Zustand herausgebildet, so haben wir, von dem Einfluß der Gefäßwände abgesehen, einen Rankineschen Wirbel mit einem inneren Gebiet ohne Geschwindigkeitspotential und einem äußeren Gebiet mit Geschwindig-

* V. Bjerknes hat derartige Zylinder konstruiert.

keitspotential. In beiden Gebieten verschwindet die Radialkomponente der Strömung. Auf Experimente mit rotierenden Zylindern kann man jedoch die vorstehenden Formeln nicht direkt anwenden, weil die Gefäßwände die Strömung wesentlich mit beeinflussen. Um das tatsächliche Bewegungsfeld zu finden, muß man noch eine solche Potentialströmung überlagern, daß die Gefäßwände Stromlinien werden. Das kann mittels des Prinzips der unendlich häufigen Spiegelung geschehen, wenn man das Versuchsgefäß als Kanal mit zwei parallelen, ins Unendliche gehenden Wänden auffassen kann. Hat das Gefäß rechteckigen Querschnitt, so kommt man auf elliptische Funktionen. Die Bahnkurve ist im ersten Falle eine Parallele zu den Kanalwänden, im zweiten eine elliptische Funktion*. Die Bewegung von Wirbeln in einer begrenzten Flüssigkeit soll aber im folgenden nicht untersucht werden.

Um die durch nur einen Wirbel in einer unendlichen Flüssigkeit erzeugte Strömung zu erhalten, wollen wir W aufsuchen. Φ ist wegen $\dot{\gamma} = 0$ konstant. Wegen der Symmetrieverhältnisse ist

$$\Delta W = \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dW}{dr}\right) = -2\zeta$$

im Innengebiet. Daraus

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dW}{dr}\right)_i &= -\zeta r,\\ \left(\frac{dW}{dr}\right)_a &= -\zeta\frac{R^2}{r}\end{aligned}\right\} \tag{1,9}$$

und

$$\left.\begin{aligned}W_i &= -\frac{\zeta}{2}r^2,\\ W_a &= -\zeta R^2 \ln r.\end{aligned}\right\} \tag{1,9a}$$

Zu der Stromfunktion W gehört als Potential im äußeren, wirbelfreien Gebiet $-\zeta R^2 \operatorname{arctg}\vartheta$. Würde das Wirbelgebiet gleichzeitig eine Quelle oder Senke darstellen, so beständen also im Außengebiet zwei sich additiv zusammensetzende Potentialströmungen, eine rein kreisförmige, die von dem Wirbel herrührt, und eine radiale, die auf die Quelle zurückzuführen ist. Daß die vorstehenden Formeln sich ausgiebig auf die Dynamik der Atmosphäre anwenden lassen, darf als aus den Arbeiten von Diro Kitao, Guldberg-Mohn u. a. bekannt vorausgesetzt werden.

* Vgl. insbesondere M. Lagally, Über die Bewegung einzelner Wirbel in einer strömenden Flüssigkeit, Bayer. Ak.-Ber., math.-nat. Klasse 1914, S. 377, und E. J. Routh, Some applications of conjugate functions, Proc. Lond. math. Soc. **12**, 73, 1880/81.

Nehmen wir die Existenz einer Reibungskraft nach Guldberg-Mohn an, so kann ζ nicht mehr zeitlich konstant sein, wenn wir die Annahme der räumlichen Konstanz beibehalten wollen. Man erhält vielmehr aus (1, 8), wenn die Divergenz γ wie bisher verschwindet,

$$\frac{\partial \zeta}{\partial t} = \frac{d\zeta}{dt} = -k\zeta$$

oder

$$\zeta = \zeta_0 e^{-kt}. \tag{1, 10}$$

Die Bewegung zweier Wirbel umeinander in diesem Falle werden wir im 3. Abschnitte behandeln.

Ist die horizontale Divergenz $\gamma \neq 0$, so kann ζ nur dann räumlich und zeitlich konstant sein, wenn

$$\gamma = \frac{k\zeta}{\Omega_z + \zeta} \quad \text{oder} \quad \zeta = \frac{\gamma}{k-\gamma}\Omega_z \tag{1, 11}$$

Ist also $\zeta > 0$ (zyklonale Rotation), so muß $\gamma > 0$ sein (auf der Nordhemisphäre). Das gleiche gilt für $\zeta < -\Omega_z$. Soll also die Rotation im Wirbel unter den angenommenen Bedingungen räumlich konstant sein, so muß aufsteigende Luftbewegung herrschen, außer wenn $0 > \zeta > -\Omega_z$ (auf der Nordhemisphäre).

Da dieser spezielle Fall einfach zu behandeln ist, und da die Rechnung im allgemeineren Fall eines räumlich veränderlichen ζ ganz analog ist, werden wir diesen Fall im 4. Abschnitt besonders behandeln.

Wenn ζ räumlich variabel, also eine Funktion von r ist, aber sich mit der Zeit nicht ändern soll, muß es nach (1, 7) und (1, 8) der Differentialgleichung genügen:

$$-\frac{\gamma}{2} r \frac{d\zeta}{dr} + (k-\gamma)\zeta - \Omega_z \gamma = 0. \tag{1, 12}$$

Also

$$\zeta = \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} + C r^{2\frac{k-\gamma}{\gamma}}.$$

In den Fällen $\gamma < 0$ und $k < \gamma$ wäre ζ im Mittelpunkt $r = 0$ unendlich. Es muß also in diesen Fällen die Integrationskonstante C verschwinden, wobei wir auf den eben betrachteten Fall konstanter Rotationsgeschwindigkeit geführt werden. Im Falle $k > \gamma > 0$ können wir C so bestimmen, daß in der Entfernung $r = R$ vom Zentrum $\zeta = \zeta_R$ wird. Das gibt

$$\zeta = \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} + \left(\zeta_R - \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^{2\frac{k-\gamma}{\gamma}}. \tag{1, 13}$$

Die Ableitung von W nach r ergibt sich aus

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(r\frac{dW}{dr}\right) = -2\zeta$$

zu

$$\frac{dW}{dr} = -\left(\Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} r + 2C \frac{r^{2\frac{k}{\gamma}-1}}{2\frac{k-\gamma}{\gamma}+2}\right),$$

wobei die erste Integrationskonstante gleich 0 gesetzt wurde, damit die Geschwindigkeit im Zentrum nicht unendlich wird. (In allen Fällen, in denen wegen des Exponenten von r $\frac{dW}{dr}$ unendlich werden könnte, sollte C ja obendrein verschwinden.)

Man erhält schließlich, wenn man die Konstanten so wählt, daß die Werte von $\frac{dW}{dr}$ an der Grenze des Wirbelgebietes $r = R$ stetig ineinander übergehen,

$$\left.\begin{aligned}\left(\frac{dW}{dr}\right)_i &= -\left[\Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} r + \frac{\gamma}{k}\left(\zeta_R - \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^{2\frac{k-\gamma}{\gamma}} r\right],\\ \left(\frac{dW}{dr}\right)_a &= -\left[\Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\frac{R^2}{r} + \frac{\gamma}{k}\left(\zeta_R - \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\right)\frac{R^2}{r}\right]\end{aligned}\right\} \quad (1,14)$$

und hieraus bis auf unwesentliche Konstanten

$$\left.\begin{aligned}W_i &= -\left[\Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\frac{r^2}{2} + \frac{\gamma^2}{2k^2}\left(\zeta_R - \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma}\right)\left(\frac{r}{R}\right)^{2\frac{k-\gamma}{\gamma}} r^2\right],\\ W_a &= -(\Omega_z + \zeta_R)\frac{\gamma}{k} R^2 \ln r.\end{aligned}\right\} \quad (1,15)$$

Die Bewegung der Wirbel umeinander in diesem Falle eines räumlich veränderlichen ζ wird im 5. Abschnitt behandelt werden.

Den Fall, daß ζ bei nicht verschwindendem γ räumlich, aber nicht zeitlich konstant bleibt, werden wir nicht untersuchen, ebenso wie den Fall veränderlicher Divergenz.

Im Anschluß an diese allgemeinen Untersuchungen sei noch erwähnt, daß ein einzelner Wirbel oder besser sein Schwerpunkt* sich in einer Potentialströmung wie ein starrer Körper bewegt, der von der Strömung

---

* Vgl. zu diesem Ausdruck S. 728.

mitgeführt wird; denn das durch den Wirbel selbst erzeugte Bewegungsfeld verschwindet ja in seinem Schwerpunkte, der im Falle der Kreissymmetrie mit dem Mittelpunkte zusammenfällt. Daraus folgt, daß symmetrische und tropische Zyklonen von der allgemeinen Strömung mit fortgeführt werden, wie man es tatsächlich beobachtet.

2. Wir betrachten zunächst den auf S. 723 erwähnten Fall, daß ζ im Innern des Wirbels zeitlich und räumlich konstant ist, was, wie wir sahen, beim Fehlen von Vertikalbewegungen und Reibung möglich ist.

Es war nach (1, 9a)

$$W_i = -\frac{\zeta}{2} r^2,$$

$$W_a = -\zeta R^2 \ln r.$$

Dadurch sind die Strömungen innerhalb und außerhalb des Wirbels gegeben. Denn Φ ist ja nach (1, 7) in diesem Falle konstant. Haben wir nun zwei solche (Rankinesche) Wirbel, deren Mittelpunkte die Koordinaten x_1, y_1, x_2, y_2 haben, so bedeutet r in den früheren Formeln den Abstand des gerade betrachteten Punktes von dem Mittelpunkte des einen oder des anderen Wirbels. Ferner seien ζ_1, ζ_2, R_1, R_2 die Wirbelgeschwindigkeiten und Halbmesser der beiden Wirbelgebiete. Die von beiden Wirbeln herrührende Gesamtstromfunktion (durch Querstrich bezeichnet) wird durch einfache Addition der einzelnen Stromfunktionen gebildet, wobei zu beachten ist, daß beispielsweise im Innern des ersten Wirbels als additives Glied zu $\overline{W}$ die Stromfunktion für das Äußere des zweiten Gebietes hinzukommt.

Setzen wir noch

$$r_1^2 = (x - x_1)^2 + (y - y_1)^2, \qquad r_2^2 = (x - x_2)^2 + (y - y_2)^2,$$

so ergibt sich für die Funktionen $\overline{W}$ in den beiden Innengebieten ($\overline{W}$ im Außengebiet brauchen wir nicht)

$$\left.\begin{aligned} \overline{W}_i^{(1)} &= W_i^{(1)} + W_a^{(2)} = -\left(\frac{\zeta_1}{2} r_1^2 + \zeta_2 R_2^2 \ln r_2\right), \\ \overline{W}_i^{(2)} &= W_a^{(1)} + W_i^{(2)} = -\left(\zeta_1 R_1^2 \ln r_1 + \frac{\zeta_2}{2} r_2^2\right). \end{aligned}\right\} \qquad (2, 1)$$

Daß die ersten Ableitungen von W an den Stellen $r = R_1$, $r = R_2$ stetig sind, folgt aus der Stetigkeit der einzelnen Summanden an diesen Stellen.

Für die Geschwindigkeitskomponenten ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} u_i^{(1)} &= \frac{\partial \bar{W}_i^{(1)}}{\partial y} = -\left[\zeta_1 (y - y_1) + \zeta_2 R_2^2 \frac{y - y_2}{r_2^2}\right], \\ v_i^{(1)} &= -\frac{\partial \bar{W}_i^{(1)}}{\partial x} = \zeta_1 (x - x_1) + \zeta_2 R_2^2 \frac{x - x_2}{r_2^2}, \\ u_i^{(2)} &= \frac{\partial \bar{W}_i^{(2)}}{\partial y} = -\left[\zeta_1 R_1^2 \frac{y - y_1}{r_1^2} + \zeta_2 (y - y_2)\right], \\ v_i^{(2)} &= -\frac{\partial \bar{W}_i^{(2)}}{\partial x} = \zeta_1 R_1^2 \frac{x - x_1}{r_1^2} + \zeta_2 (x - x_2). \end{aligned}\right\} \quad (2, 2)$$

Ähnliche Formeln wurden in der dynamischen Meteorologie häufig zur Diskussion der Strömungsfelder um atmosphärische Wirbel benutzt*, doch wollen wir hier nicht näher darauf eingehen.

Um den Schwerpunkt eines Wirbels zu definieren, führen wir zunächst den Begriff der Wirbelmasse ein. Die Wirbelmasse m sei in unserem Falle eines kreisförmigen Gebietes mit konstanter Rotation gegeben durch

$$m_1 = \pi \zeta_1 R_1^2, \quad m_2 = \pi \zeta_2 R_2^2;$$

im Falle eines beliebig geformten Wirbelgebietes mit veränderlicher Rotation ist diese Definition durch die allgemeinere zu ersetzen,

$$m = \int_F \zeta \, df,$$

wobei df ein Element des gesamten Wirbelgebietes F bezeichnet.

Die Koordinaten der Schwerpunkte beider Wirbelgebiete, $\bar{x}_1$, $\bar{y}_1$ und $\bar{x}_2$, $\bar{y}_2$, werden nun in Analogie zur Mechanik der starren Körper definiert durch

$$\bar{x}_1 = \frac{1}{m_1} \int_{F_1} x \, dm_1 = \frac{1}{m_1} \int_{F_1} x \zeta_1 \, df_1, \quad \bar{y}_1 = \frac{1}{m_1} \int_{F_1} y \, dm_1 = \int_{F_2} y \zeta_1 \, df_1,$$

$$\bar{x}_2 = \frac{1}{m_2} \int_{F_2} x \, dm_2 = \frac{1}{m_2} \int_{F_2} x \zeta_2 \, df_2, \quad \bar{y}_2 = \frac{1}{m_2} \int_{F_2} y \, dm_2 = \int_{F_2} y \zeta_2 \, df_2.$$

Da bei uns ζ_1 und ζ_2 konstant bzw. kreissymmetrisch sind, fallen also Schwer- und Mittelpunkt zusammen. Entsprechend wird der Gesamtschwerpunkt x_0, y_0 des Systems beider Wirbelgebiete definiert. Es sei die Gesamtmasse

$$M = m_1 + m_2.$$

* Vgl. Diro Kitao, a. a. O.; Guldberg-Mohn, Études sur les mouvements atmosphériques u. a.

Dann gilt

$$\left.\begin{aligned} M x_0 &= m_1 x_1 + m_2 x_2, \\ M y_0 &= m_1 y_1 + m_2 y_2. \end{aligned}\right\} \qquad (2,3)$$

Um nun die Bewegungsgleichungen der Schwerpunkte aufzustellen, haben wir für den ersten Schwerpunkt in (2, 2) in $u_i^{(1)}$, $v_i^{(1)}$ für x, y x_1, y_1 zu setzen und für den zweiten Schwerpunkt in $u_i^{(2)}$, $v_i^{(2)}$ für x, y x_2, y_2. Das gibt

$$\left.\begin{aligned} u_1 &= \frac{dx_1}{dt} = -\frac{1}{\pi} m_2 \frac{y_1 - y_2}{r_{12}^2}, \\ v_1 &= \frac{dy_1}{dt} = +\frac{1}{\pi} m_2 \frac{x_1 - x_2}{r_{12}^2}, \\ u_2 &= \frac{dx_2}{dt} = -\frac{1}{\pi} m_1 \frac{y_2 - y_1}{r_{12}^2}, \\ v_2 &= \frac{dy_2}{dt} = +\frac{1}{\pi} m_1 \frac{x_2 - x_1}{r_{12}^2}, \end{aligned}\right\} \qquad (2,4)$$

wobei $r_{12}^2 = (x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2$ gesetzt ist.

Wir sehen daraus, warum die Wahl von Wirbeln mit kreisförmigem Querschnitt so vereinfachend ist: Dabei fallen Massen- und Symmetriemittelpunkt zusammen, und auf die Bewegung dieses Punktes hat nur das andere Wirbelgebiet Einfluß.

Differenzieren wir (2, 3) nach der Zeit, so erhalten wir unter Berücksichtigung von (2, 4), da ja die Wirbelmassen konstant bleiben,

$$\left.\begin{aligned} M \dot{x}_0 &= m_1 \dot{x}_1 + m_2 \dot{x}_2 = 0, \\ M \dot{y}_0 &= m_1 \dot{y}_1 + m_2 \dot{y}_2 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (2,5\,b)$$

Der Gesamtschwerpunkt liegt also fest. Wählen wir ihn zum Koordinatenanfangspunkt, so ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} m_1 x_1 + m_2 x_2 &= 0, \\ m_1 y_1 + m_2 y_2 &= 0. \end{aligned}\right\} \qquad (2,5)$$

Ferner ist

$$m_1 (x_1 \dot{x}_1 + y_1 \dot{y}_1) + m_2 (x_2 \dot{x}_2 + y_2 \dot{y}_2) = 0. \qquad (2,6\,b)$$

Daraus durch Integration

$$m_1 (x_1^2 + y_1^2) + m_2 (x_2^2 + y_2^2) = 0. \qquad (2,6)$$

In Analogie zur Ausdrucksweise der Mechanik können wir sagen, daß die Summen der Trägheitsmomente der Wirbelmassen konstant bleiben.

Weiter ist

$$m_1 (x_1 \dot{y}_1 - y_1 \dot{x}_1) + m_2 (x_2 \dot{y}_2 - y_2 \dot{x}_2) = \frac{m_1 m_2}{\pi}$$

in Analogie zum Flächensatz der Mechanik.

Wir hätten diese Formeln, die für n Wirbelfäden von Kirchhoff und anderen abgeleitet wurden, auch für n Rankinesche Wirbel ableiten können; jedoch ergibt sich dabei nichts wesentlich Neues. Der Schwerpunktssatz ist übrigens auch für n Wirbel von beliebigem endlichen Querschnitt durch Poincaré und andere bewiesen worden.

Zur weiteren Behandlung führen wir zweckmäßig Polarkoordinaten ein. r_{01}, r_{02} seien die Abstände der beiden Wirbelzentren vom Gesamtschwerpunkt $(0, 0)$; ϑ_1, ϑ_2 seien die positiv gezählten Winkel zwischen Leitstrahl und x-Achse. Die Gleichungen (2, 5), (2, 6), (2, 7) verwandeln sich in

$$\left.\begin{aligned} m_1 r_{01} \cos\vartheta_1 + m_2 r_{02} \cos\vartheta_2 &= 0, \\ m_1 r_{01} \sin\vartheta_1 + m_2 r_{02} \sin\vartheta_2 &= 0, \end{aligned}\right\} \tag{2,5a}$$

$$m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2 = \text{const}, \tag{2,6a}$$

$$m_1 r_{01}^2 \dot{\vartheta}_1 + m_2 r_{02}^2 \dot{\vartheta}_2 = \frac{m_1 m_2}{\pi}. \tag{2,7a}$$

Aus (2, 5a) folgt

$$\frac{m_1 r_{01}}{m_2 r_{02}} = -\frac{\cos\vartheta_2}{\cos\vartheta_1} = -\frac{\sin\vartheta_2}{\sin\vartheta_1},$$

folglich

$$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \begin{cases} 0 \\ \pi. \end{cases} \tag{2,8}$$

$\vartheta_1 = \vartheta_2$ kann nur sein, wenn sgn $m_1 \neq$ sgn m_2, wie man aus (2, 5a) entnimmt. Ebenso ist $\vartheta_1 = \vartheta_2 + \pi$ nur möglich, wenn sgn $m_1 =$ sgn m_2: Haben beide Massen ungleiche Vorzeichen, d. i. verschiedenen Rotationssinn, so liegt der Schwerpunkt in der Verlängerung der Verbindungslinie der Mittelpunkte über einen hinaus, haben sie dagegen gleiche Vorzeichen, so liegt der Gesamtschwerpunkt in der Mitte zwischen ihnen. Im ersten Falle ist offenbar

$$\left.\begin{aligned} r_{02} &= -\frac{m_1}{m_2} r_{01}, \\ \text{im zweiten Falle} \qquad r_{02} &= +\frac{m_1}{m_2} r_{01}. \end{aligned}\right\} \tag{2,9}$$

Ferner folgt aus (2, 8)

$$\frac{d\vartheta}{dt} = \frac{d\vartheta_1}{dt} = \frac{d\vartheta_2}{dt}. \tag{2,10}$$

Die Schwerpunkte rotieren also mit gleicher Winkelgeschwindigkeit um den Gesamtschwerpunkt.

Aus dem Satze über das Trägheitsmoment (2, 6 a) folgt mit Benutzung von (2, 9)

$$m_1 r_{01}^2 \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) = \text{const}, \tag{2,11}$$

also

$$\left.\begin{aligned} r_{01} &= \text{const} \\ \text{und ebenso} \quad r_{02} &= \text{const.} \end{aligned}\right\} \tag{2,12}$$

Ferner folgt aus dem Flächensatz (2, 7) wegen (2, 10) und (2, 12)

$$m_1 r_{01}^2 \dot{\vartheta} \left(1 + \frac{m_1}{m_2}\right) = \frac{m_1 m_2}{\pi}$$

oder

$$\dot{\vartheta} = \frac{m_2^2}{\pi M} \frac{1}{r_{01}^2} = \frac{m_1^2}{\pi M} \frac{1}{r_{02}^2}. \tag{2,13}$$

Die beiden Wirbel oder genauer ihre Schwerpunkte bewegen sich also mit gleichbleibendem Abstande um den Gesamtschwerpunkt (2, 12), und zwar in mathematisch positivem Sinne (zyklonal), wenn die Gesamtmasse zyklonal ($M > 0$) ist, in (antizyklonalem) mathematisch negativem Sinne, wenn die Gesamtmasse antizyklonal ist ($M < 0$). Die Winkelgeschwindigkeit $\dot{\vartheta}$ ist konstant (2, 13).

Haben beide Wirbelgebiete gleichen Rotationssinn und gleiche Rotationsgeschwindigkeit, so liegt der Gesamtschwerpunkt in der Mitte zwischen ihnen; haben sie entgegengesetzt gleiche Rotationsgeschwindigkeit, so liegt er im Unendlichen. In diesem Falle artet der Kreis in eine Gerade aus*. Die beiden Wirbel bewegen sich dann auf geradlinigen Bahnen. Da nach (2, 11) die Quadrate der Abstände von erster Ordnung unendlich groß werden, M aber von gleicher Ordnung 0 wird, bleibt $\dot{\vartheta}$ endlich. Wir können die Geschwindigkeit auch direkt ausrechnen, indem wir (2, 13) eine geeignetere Form geben. Aus (2, 5 a) folgt ja

$$m_1 r_{01} \mp m_2 r_{02} = 0,$$

je nachdem m_1 und m_2 entgegengesetztes oder gleiches Vorzeichen haben. Aus (2, 7a) folgt wegen (2, 10)

$$\dot{\vartheta} = \frac{m_1 m_2}{\pi} \frac{1}{m_1 r_{01}^2 + m_2 r_{02}^2},$$

und daraus mit obiger Formel

$$\left.\begin{aligned} r_{01} \dot{\vartheta}_1 &= \frac{1}{\pi} \frac{m_2}{r_{01} \mp r_{02}}, \\ r_{02} \dot{\vartheta}_2 &= \frac{1}{\pi} \frac{m_1}{r_{02} \mp r_{01}}. \end{aligned}\right\} \tag{2,14}$$

* Vgl. dazu in A. Wegener „Wind- und Wasserhosen in Europa“ den Bericht über eine Doppeltrombe nach Finley. S. 148.

(2, 14) gibt direkt die Geschwindigkeit der beiden Schwerpunkte. Für $m_1 = -m_2$ werden also diese Geschwindigkeiten endlich bleiben, und zwar umgekehrt proportional dem Abstande der beiden Schwerpunkte voneinander sein.

3. Wie schon einleitend erwähnt, hat die Berücksichtigung der inneren Reibung eine wichtige Modifikation der Bewegung der Wirbel zur Folge: Sie verändern ihren gegenseitigen Abstand. Es ist deshalb von Interesse, zu fragen, ob auch die Verwendung des Guldberg-Mohnschen Reibungsansatzes, durch den ja nur die Grenzflächenreibung am Erdboden berücksichtigt wird, ein ähnliches Ergebnis liefert. Dabei sei nochmals betont, daß wir den Guldberg-Mohnschen Ansatz für im allgemeinen unzureichend halten in seiner Anwendung auf meteorologische Probleme. Nur weil er sonst in der dynamischen Meteorologie verwendet wird, soll hier gezeigt werden, wie er unser Problem modifiziert.

Nach (1, 10) war

$$\zeta = \zeta^{(0)} e^{-kt}.$$

Die Bewegungsgleichungen der Wirbelschwerpunkte bleiben dieselben wie früher, da bei ihrer Ableitung von der zeitlichen Konstanz von ζ kein Gebrauch gebrauch gemacht wurde. Sie haben sich nur insofern gegen früher verändert, als die Massen mit der Zeit mit dem Faktor e^{-kt} abnehmen. Den Durchmesser der Wirbel können wir als konstant ansehen, ohne mit unseren Voraussetzungen in Widerspruch zu kommen.

Der Gesamtschwerpunkt bleibt auch jetzt unbeweglich, denn aus (2, 5b) hebt sich der Zeitfaktor heraus. Wir machen wieder den Gesamtschwerpunkt zum Anfangspunkt unseres Koordinatensystems. Werden die Massen zur Zeit $t = 0$ mit Nullindizes bezeichnet, so ergibt sich

$$\begin{aligned} m_1^{(0)} x_1 + m_2^{(0)} x_2 &= 0, \\ m_1^{(0)} y_1 + m_2^{(0)} y_2 &= 0, \end{aligned} \tag{3, 1}$$

oder in Polarkoordinaten

$$\begin{aligned} m_1^{(0)} r_{01} \cos \vartheta_1 + m_2^{(0)} r_{02} \cos \vartheta_2 &= 0, \\ m_1^{(0)} r_{01} \sin \vartheta_1 + m_2^{(0)} r_{02} \sin \vartheta_2 &= 0. \end{aligned} \tag{3, 1a}$$

Ebenso läßt sich in der Differentialform des Trägheitsmomentensatzes der Zeitfaktor kürzen, und man erhält

$$m_1^{(0)} (x_1^2 + y_1^2) + m_2^{(0)} (x_2^2 + y_2^2) = \text{const}, \tag{3, 2}$$

oder in Polarkoordinaten

$$m_1^{(0)} r_{01}^2 + m_2^{(0)} r_{02}^2 = \text{const}. \tag{3, 2a}$$

Dagegen bleibt der Faktor e^{-kt} im Flächensatz einmal stehen, so daß dieser lautet

$$m_1^{(0)}(x_1\dot{y}_1 - y_1\dot{x}_1) + m_2^{(0)}(x_2\dot{y}_2 - y_2\dot{x}_2) = \frac{m_1^{(0)}\, m_2^{(0)}}{\pi}\, e^{-kt}, \qquad (3,3)$$

oder in Polarkoordinaten

$$m_1^{(0)} r_{01}^2\, \dot{\vartheta}_1 + m_2^{(0)} r_{02}^2\, \dot{\vartheta}_2 = \frac{m_1^{(0)}\, m_2^{(0)}}{\pi}\, e^{-kt}. \qquad (3,3a)$$

Daraus schließt man wie oben

$$r_{01} = \text{const}, \quad r_{02} = \text{const}.$$

Aus dem Flächensatz folgt

$$m_1^{(0)} r_{01}^2\, \dot{\vartheta}\left(1 + \frac{m_1^{(0)}}{m_2^{(0)}}\right) = \frac{m_1^{(0)}\, m_2^{(0)}}{\pi}\, e^{-kt},$$

$$\dot{\vartheta} = \frac{m_2^{(0)2}}{\pi\, M^{(0)} r_{01}^2}\, e^{-kt}. \qquad (3,4)$$

Die Bahnen der Schwerpunkte der Wirbelgebiete sind also wie früher Kreise um den Gesamtschwerpunkt. Aber sie werden jetzt mit abnehmender Geschwindigkeit durchlaufen, und nach sehr langer Zeit ist die Bewegung — ebenso wie die Rotationsbewegung jedes einzelnen Wirbels — auf einen unmerklich kleinen Betrag herabgesunken. Der Abstand der Wirbel voneinander ist aber der gleiche geblieben.

Ein derartiges Resultat ist von vornherein zu erwarten. Im Außengebiet eines Rankineschen Wirbels ist auch bei Annahme einer Bodenreibung keine Radialkomponente der Bewegung vorhanden, so daß sich also jeder Wirbel infolge des Strömungsfeldes im Außengebiet des anderen Wirbels mit konstantem Abstande um diesen Wirbel bewegen muß. Die Wirkung der Guldberg-Mohnschen Reibung besteht, wie aus (1, 10) hervorgeht, in einer Verminderung der Rotationsgeschwindigkeit. Diese erzeugt eine Verminderung der Winkelgeschwindigkeit jedes Wirbels bei der Bewegung um den gemeinsamen Schwerpunkt, aber keine Änderung des gegenseitigen Abstandes.

Aus (3, 4) folgt durch Integration

$$\vartheta = C - \frac{1}{k}\, \frac{m_2^{(0)2}}{\pi\, M^{(0)} r_{01}^2}\, e^{-kt},$$

und wenn zur Zeit $t = 0$ auch $\vartheta = 0$ sein soll,

$$\vartheta = \frac{1}{k}\, \frac{m_2^{(0)2}}{\pi\, M^{(0)} r_{01}^2}\, (1 - e^{-kt}).$$

Der maximale Winkelweg, der nach unendlich langer Zeit zurückgelegt ist, beträgt

$$\vartheta_{\max} = \frac{1}{k} \frac{m_2^{(0)2}}{\pi M^{(0)} r_{01}^2}.$$

4. Hat man zwei Gebiete mit Vertikalströmung [wir wollen zunächst das Verhältnis von γ und ζ so wählen, daß ζ konstant ist, vgl. (1, 11)], die gleichzeitig Wirbelgebiete sind, so setzt sich das Geschwindigkeitspotential im Innern des ersten Gebietes, wenn wir einen Augenblick von den durch den Wirbel erzeugten Bewegungen absehen, zusammen aus dem von der Vertikalströmung des ersten Gebietes innerhalb desselben erzeugten Potential und dem im Äußeren des zweiten Gebietes vorhandenen Potential. Entsprechendes gilt für das zweite Gebiet. Bezeichnen wir die Gesamtpotentiale durch Querstriche und unterscheiden wir die verschiedenen Anteile wie früher durch eingeklammerte Exponenten, so folgt, wenn zur Abkürzung gesetzt wird

$$\mu_1 = \frac{\pi \gamma_1 R_1^2}{2}, \quad \mu_2 = \frac{\pi \gamma_2 R_2^2}{2},$$

aus (1, 7a)

$$\left.\begin{aligned} \overline{\Phi}_i^{(1)} &= \Phi_i^{(1)} + \Phi_a^{(2)} = -\left(\frac{\gamma_1}{4} r_1^2 + \frac{\mu_2}{\pi} \ln r_2\right), \\ \overline{\Phi}_i^{(2)} &= \Phi_a^{(1)} + \Phi_i^{(2)} = -\left(\frac{\mu_1}{\pi} \ln r_1 + \frac{\gamma_2}{4} r_2^2\right), \end{aligned}\right\} \tag{4, 1}$$

wobei r_1 und r_2 wieder die Entfernungen des betrachteten Punktes vom betreffenden Wirbelzentrum bedeuten.

Daraus ergeben sich die von der Vertikalströmung herrührenden Geschwindigkeitsanteile

$$\left.\begin{aligned} u_i^{(1)} &= \frac{\partial \overline{\Phi}_i^{(1)}}{\partial x} = -\left[\frac{\gamma_1}{2}(x - x_1) + \frac{\mu_2}{\pi} \frac{x - x_2}{r_2^2}\right], \\ v_i^{(1)} &= \frac{\partial \overline{\Phi}_i^{(1)}}{\partial y} = -\left[\frac{\gamma_1}{2}(y - y_1) + \frac{\mu_2}{\pi} \frac{y - y_2}{r_2^2}\right], \\ u_i^{(2)} &= \frac{\partial \overline{\Phi}_i^{(2)}}{\partial x} = -\left[\frac{\mu_1}{\pi} \frac{x - x_1}{r_1^2} + \frac{\gamma_2}{2}(x - x_2)\right], \\ v_i^{(2)} &= \frac{\partial \overline{\Phi}_i^{(2)}}{\partial y} = -\left[\frac{\mu_1}{\pi} \frac{y - y_1}{r_1^2} + \frac{\gamma_2}{2}(y - y_2)\right]. \end{aligned}\right\} \tag{4, 2}$$

Um nun die Bewegungsgleichungen der Wirbelzentren zu erhalten, haben wir zu diesen Geschwindigkeitsanteilen die von den Wirbel-

bewegungen herrührenden zu addieren (2, 1) und für die laufenden Koordinaten x, y ihre Werte x_1, y_1 bzw. x_2, y_2 einzusetzen. Dann vereinfacht sich einiges, und wir erhalten schließlich als Bewegungsgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}_1 &= -\frac{1}{\pi}\left(m_2\frac{y_1-y_2}{r_{12}^2}+\mu_2\frac{x_1-x_2}{r_{12}^2}\right),\\ \dot{y}_1 &= \frac{1}{\pi}\left(m_2\frac{x_1-x_2}{r_{12}^2}-\mu_1\frac{y_1-y_2}{r_{12}^2}\right),\\ \dot{x}_2 &= -\frac{1}{\pi}\left(m_1\frac{y_2-y_1}{r_{12}^2}+\mu_1\frac{x_2-x_1}{r_{12}^2}\right),\\ \dot{y}_2 &= \frac{1}{\pi}\left(m_1\frac{x_2-x_1}{r_{12}^2}-\mu_1\frac{y_2-y_1}{r_{12}^2}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (4,3)$$

Hierin bedeutet r_{12} wie oben den gegenseitigen Abstand der Wirbelzentren.

Durch Quadrieren und Addieren erhält man aus (4, 3) zunächst

$$\pi^2(\dot{x}_1^2+\dot{y}_1^2)=m_2^2+\mu_2^2 \quad \text{und} \quad \pi^2(\dot{x}_2^2+\dot{y}_2^2)=m_1^2+\mu_1^2. \qquad (4,4)$$

Die Gesamtgeschwindigkeit jedes Wirbelzentrums ist also konstant und nur von den Verhältnissen im anderen Wirbel abhängig, was ja auch klar ist.

Um die Gültigkeit des Schwerpunktsatzes, wie wir kurz sagen wollen, zu prüfen, bilden wir

$$\left.\begin{aligned} m_1\dot{x}_1+m_2\dot{x}_2 &= -\frac{m_1\mu_2-m_2\mu_1}{\pi}\,\frac{x_1-x_2}{r_{12}^2},\\ m_1\dot{y}_1+m_2\dot{y}_2 &= -\frac{m_1\mu_2-m_2\mu_1}{\pi}\,\frac{y_1-y_2}{r_{12}^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (4,5)$$

Die rechten Seiten würden nur dann 0 sein, wenn $\frac{\xi_1}{\xi_2}=\frac{\gamma_1}{\gamma_2}$. Da aber in unserem Falle nach (1, 11) eine andere Relation zwischen ξ und γ besteht, muß der Schwerpunkt eine bestimmte Bahn beschreiben.

Zur weiteren Untersuchung wollen wir die Bewegung etwa auf den Schwerpunkt des ersten Wirbelgebietes beziehen. Durch Subtraktion erhalten wir aus (4, 3), wenn wir zur Abkürzung einführen,

$$\left.\begin{aligned} \xi &= x_2-x_1, \quad \eta = y_2-y_1,\\ \dot{\xi} &= \frac{m_1+m_2}{\pi}\,\frac{\eta}{r_{12}^2}-\frac{\mu_1+\mu_2}{\pi}\,\frac{\xi}{r_{12}^2},\\ \dot{\eta} &= \frac{m_1+m_2}{\pi}\,\frac{\xi}{r_{12}^2}-\frac{\mu_1+\mu_2}{\pi}\,\frac{\eta}{r_{12}^2}. \end{aligned}\right\} \qquad (4,6)$$

Folglich

$$\xi\dot{\xi} + \eta\dot{\eta} = -\frac{\mu_1 + \mu_2}{\pi}$$

oder, da $\xi^2 + \eta^2 = r_{12}^2$,

$$r_{12}^2 = r_{12}^{(0)2} - 2\frac{\mu_1 + \mu_2}{\pi}t. \tag{4,7}$$

Haben wir also zwei Gebiete mit aufsteigender Luftbewegung, so nähern sie sich; zwei Gebiete mit absteigender Luftbewegung entfernen sich voneinander. Falls die μ verschiedene Vorzeichen haben, entscheidet dasjenige mit dem größeren Betrage.

Ferner ergibt sich aus (4, 6)

$$\dot{\eta}\xi - \eta\dot{\xi} = \frac{m_1 + m_2}{\pi}.$$

Führen wir als Polarkoordinaten ein r_{12}, ϑ_{12}, wo ϑ_{12} den Winkel zwischen der zur x-Achse parallelen ξ-Achse und dem Radiusvektor zum zweiten Wirbelzentrum bedeutet, so ist

$$\xi = r_{12}\cos\vartheta_{12}, \qquad \eta = r_{12}\sin\vartheta_{12},$$

und die obige Formel verwandelt sich in den Flächensatz

$$r_{12}^2\dot{\vartheta}_{12} = \frac{m_1 + m_2}{\pi}. \tag{4,8}$$

Zwei zyklonale Wirbel bewegen sich also in zyklonalem Sinne, zwei antizyklonale in antizyklonalem Sinne umeinander. Da

$$\dot{\vartheta}_{12} = \frac{m_1 + m_2}{\pi}\,\frac{1}{r_{12}^{(0)2} - 2\frac{\mu_1 + \mu_2}{\pi}t},$$

folgt, daß in Gebieten mit aufsteigender Luftbewegung ($\mu_1 + \mu_2 > 0$) die Winkelgeschwindigkeit zunimmt, in Gebieten mit absteigender Luftbewegung abnimmt.

Aus der letzten Gleichung für $\dot{\vartheta}_{12}$ folgt

$$\vartheta_{12} - \vartheta_{12}^{(0)} = -\frac{1}{2}\,\frac{m_1 + m_2}{\mu_1 + \mu_2}\ln\left(1 - \frac{2}{\pi}\,\frac{\mu_1 + \mu_2}{r_{12}^{(0)2}}\,t\right)$$

und unter Beachtung von (4, 7) als Gleichung der Bahnkurve

$$r_{12}^2 = r_{12}^{(0)2}\, e^{-\frac{\mu_1 + \mu_2}{m_1 + m_2}(\vartheta_{12} - \vartheta_{12}^{(0)})}.$$

Die relative Bahn ist also eine logarithmische Spirale.

Die vorstehenden Rechnungen geben nur die Relativbewegung eines Wirbels in bezug auf den anderen wieder. Um die Bewegung in bezug auf ein mit der Erde starr verbundenes Achsenkreuz zu erhalten, muß man (4, 3) allgemein integrieren, eine Aufgabe, die zwar gelöst wurde, aber auf sehr unübersichtliche Formeln führt, weshalb wir hier auf die Wiedergabe der Rechnungen verzichten.

5. Im allgemeinen Fall, daß die Wirbelgeschwindigkeit eine Funktion des Abstandes vom Wirbelzentrum ist, bleiben natürlich die von der Vertikalbewegung herrührenden Geschwindigkeitsanteile die gleichen wie in (4, 1), nämlich

$$\overline{\Phi}_i^{(1)} = \Phi_i^{(1)} + \Phi_a^{(2)} = -\frac{\gamma_1}{2} r_1^2 - \frac{\mu_2}{\pi} \ln r_2,$$

$$\overline{\Phi}_i^{(2)} = \Phi_a^{(1)} + \Phi_i^{(2)} = -\frac{\mu_1}{\pi} \ln r_1 - \frac{\gamma_2}{4} r_2^2.$$

Um die Masse des Wirbelgebietes zu bestimmen, bilden wir unter Berücksichtigung von (1, 13)

$$m = \int \zeta \, df = \int_0^{2\pi} \int_0^R \left[\Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} + \left(\zeta_R - \Omega_z \frac{\gamma}{k-\gamma} \right) \frac{r^{2\frac{k}{\gamma}-1}}{R^{2\frac{k-\gamma}{\gamma}}} \right] dr \, d\varphi$$

$$= \pi R^2 \frac{\gamma}{k} (\Omega_z + \zeta_R).$$

Das gibt für unsere beiden Wirbel die Massen

$$m_1 = \pi R_1^2 \frac{\gamma_1}{k} (\Omega_z + \zeta_{R_1}), \quad m_2 = \pi R_2^2 \frac{\gamma_2}{k} (\Omega_z + \zeta_{R_2}).$$

Es ergibt sich also für die Funktionen $\overline{W}$

$$\left.\begin{aligned} \overline{W}_i^{(1)} &= W_i^{(1)} + W_a^{(2)} = -\left\{ \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1} \frac{r_1^2}{2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma_1^2}{2k^2} \left(\zeta_{R_1} - \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1} \right) \left(\frac{r_1}{R_1} \right)^{2\frac{k-\gamma_1}{\gamma_1}} r_1^2 + \frac{m_2}{\pi} \ln r_2 \right\}, \\ \overline{W}_i^{(2)} &= W_a^{(1)} + W_i^{(2)} = -\left\{ \frac{m_1}{\pi} \ln r_1 + \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2} \frac{r_2^2}{2} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\gamma_2^2}{2k^2} \left(\zeta_{R_2} - \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2} \right) \left(\frac{r_2}{R_2} \right)^{2\frac{k-\gamma_2}{\gamma_2}} r_2^2 \right\}, \end{aligned}\right\} \quad (5, 1)$$

und daraus für die gesamten Geschwindigkeitskomponenten

$$\left.\begin{aligned}
u_i^{(1)} &= \frac{\partial \bar{\Phi}_i^{(1)}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{W}_i^{(1)}}{\partial y} = -\frac{\gamma_1}{2}(x-x_1) - \frac{\mu_2}{\pi}\frac{x-x_2}{r_2^2} - \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1}(y-y_1) \\
&\quad - \frac{\gamma_1}{k}\left(\zeta_{R_1} - \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1}\right)\left(\frac{r_1}{R_1}\right)^{2\frac{k-\gamma_1}{\gamma_1}}(y-y_1) - \frac{m_2}{\pi}\frac{y-y_2}{r_2^2}, \\
v_i^{(1)} &= \frac{\partial \bar{\Phi}_i^{(1)}}{\partial y} - \frac{\partial \bar{W}_i^{(1)}}{\partial x} = -\frac{\gamma_1}{2}(y-y_1) - \frac{\mu_2}{\pi}\frac{y-y_2}{r_2^2} + \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1}(x-x_1) \\
&\quad + \frac{\gamma_1}{k}\left(\zeta_{R_1} - \Omega_z \frac{\gamma_1}{k-\gamma_1}\right)\left(\frac{r_1}{R_1}\right)^{2\frac{k-\gamma_1}{\gamma_1}}(x-x_1) + \frac{m_2}{\pi}\frac{x-x_2}{r_2^2}, \\
u_i^{(2)} &= \frac{\partial \bar{\Phi}_i^{(2)}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{W}_i^{(2)}}{\partial y} = -\frac{\mu_1}{\pi}\frac{x-x_1}{r_1^2} - \frac{\gamma_2}{2}(x-x_2) - \frac{m_1}{\pi}\frac{y-y_1}{r_1^2} \\
&\quad - \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2}(y-y_2) - \frac{\gamma_2}{k}\left(\zeta_{R_2} - \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2}\right)\left(\frac{r_2}{R_2}\right)^{2\frac{k-\gamma_2}{\gamma_2}}(y-y_2), \\
v_i^{(2)} &= \frac{\partial \bar{\Phi}_i^{(2)}}{\partial y} - \frac{\partial \bar{W}_i^{(2)}}{\partial x} = -\frac{\mu_1}{\pi}\frac{y-y_1}{r_1^2} - \frac{\gamma_2}{2}(y-y_2) + \frac{m_1}{\pi}\frac{x-x_1}{r_1^2} \\
&\quad + \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2}(x-x_2) + \frac{\gamma_2}{k}\left(\zeta_{R_2} - \Omega_z \frac{\gamma_2}{k-\gamma_2}\right)\left(\frac{r_2}{R_2}\right)^{2\frac{k-\gamma_2}{\gamma_2}}(x-x_2).
\end{aligned}\right\} \quad (5,2)$$

Die Schwerpunkte beider Wirbelgebiete fallen auch im Falle radialsymmetrischer Verteilung der Wirbelgeschwindigkeit mit den Kreismittelpunkten zusammen, worauf schon hingewiesen wurde. Wir erhalten daher die Bewegungsgleichungen der Schwerpunkte wie früher, indem wir einmal in $u_i^{(1)}$, $v_i^{(1)}$, für x x_1, y y_1, dann entsprechend in $u_i^{(1)}$ und $v_i^{(2)}$ einsetzen. Das gibt

$$\left.\begin{aligned}
u_1 = \dot{x}_1 &= -\frac{\mu_2}{\pi}\frac{x_1-x_2}{r_{12}^2} - \frac{m_2}{\pi}\frac{y_1-y_2}{r_{12}^2}, \\
v_1 = \dot{y}_1 &= -\frac{\mu_2}{\pi}\frac{y_1-y_2}{r_{12}^2} + \frac{m_2}{\pi}\frac{x_1-x_2}{r_{12}^2}, \\
u_2 = \dot{x}_2 &= -\frac{\mu_1}{\pi}\frac{x_2-x_1}{r_{12}^2} - \frac{m_1}{\pi}\frac{y_2-y_1}{r_{12}^2}, \\
v_2 = \dot{y}_2 &= -\frac{\mu_1}{\pi}\frac{y_2-y_1}{r_{12}^2} + \frac{m_1}{\pi}\frac{x_2-x_1}{r_{12}^2}.
\end{aligned}\right\} \quad (5,3)$$

Dieses Differentialgleichungssystem stimmt vollkommen mit (4, 3) überein, so daß die Bewegungen zweier Wirbelgebiete unabhängig davon sind, ob der Wirbel wie ein starrer Körper rotiert, oder ob die Wirbelgeschwindigkeit nur auf einzelnen koaxialen Zylinderflächen konstant ist. Infolgedessen lassen sich auch die aus (4, 3) gezogenen Schlüsse ohne weiteres auf den vorliegenden Fall übertragen.

Eine Vereinfachung kann bisweilen dadurch eintreten, daß im Falle nicht räumlich konstanten ζ der Schwerpunktssatz erfüllt sein kann. Aus (4, 5) folgt, daß dann $m_1 \mu_2 = m_2 \mu_1$ sein muß. Das ist, wie man durch Einsetzen der Werte von m_1, μ_1, m_2 und μ_2 sieht, dann der Fall, wenn die Wirbelgeschwindigkeit am Rande beider Wirbelgebiete denselben Wert hat (eine solche Annahme macht Kitao). Es sei also

$$\zeta_{R_1} = \zeta_{R_2}.$$

Im übrigen ist aus der Tatsache, daß die Werte der Wirbelgeschwindigkeiten am Rande die gleichen sind, natürlich nicht zu folgern, daß Masse und Verteilung von ζ in beiden Wirbeln die gleiche sein muß, denn die Dimensionen der Wirbel werden ja auch voneinander verschieden sein.

Hat also die Wirbelgeschwindigkeit am Rande der beiden Wirbel denselben Betrag, so vereinfacht sich (4, 5) in

$$M \dot{x}_0 = m_1 \dot{x}_1 + m_2 \dot{x}_2 = 0,$$
$$M \dot{y}_0 = m_1 \dot{y}_1 + m_2 \dot{y}_2 = 0.$$

Wählen wir wieder den ruhenden Gesamtschwerpunkt als Koordinatenanfangspunkt, so ist

$$m_1 x_1 + m_2 x_2 = 0,$$
$$m_1 y_1 + m_2 y_2 = 0.$$

Damit werden die Bewegungsgleichungen des ersten Wirbelschwerpunktes

$$\dot{x}_1 = -\frac{\mu_2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \frac{x_1}{r_1^2} - \frac{m_2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \frac{y_1}{r_1^2},$$

$$\dot{y}_1 = -\frac{\mu_2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \frac{y_1}{r_1^2} + \frac{m_2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}} \frac{x_1}{r_1^2}.$$

Ferner ergibt sich

$$\left.\begin{aligned} r \dot{r}_1 = x_1 \dot{x}_1 + y_1 \dot{y}_1 &= -\frac{\mu_2}{\pi} \frac{1}{1 + \frac{m_1}{m_2}}, \\ r_1^2 = r_1^{(0)2} - \frac{2}{\pi} \mu_2 \frac{t}{1 + \frac{m_1}{m_2}} &= r_1^{(0)2} - \frac{\mu_2^2}{\mu_1 + \mu_2} t. \end{aligned}\right\} \quad (5, 4)$$

Analog ist

$$r_2^2 = r_2^{(0)2} - \frac{2}{\pi} \frac{\mu_1^2}{\mu_1 + \mu_2} t,$$

d. h. die Wirbel nähern sich entsprechend den Verhältnissen im allgemeinen Fall dem gemeinsamen Schwerpunkt, wenn die Gesamtergiebig-

keit beider Quellen negativ ($\gamma > 0$) ist, im anderen Fall entfernen sie sich voneinander.

In Polarkoordinaten ist

$$x_1 = r_1 \cos \vartheta_1, \quad x_2 = r_2 \cos \vartheta_2, \quad y_1 = r_1 \sin \vartheta_1, \quad y_2 = r_2 \sin \vartheta_2$$

und folglich

$$r_1^2 \dot{\vartheta}_1 = \dot{y}_1 x_1 - y_1 \dot{x}_1 = \frac{1}{\pi} \frac{m_2^2}{m_1 + m_2}. \tag{5, 5}$$

Die Wirbelgebiete haben also denselben Umlaufssinn wie im allgemeinen Fall. Die Umlaufsgeschwindigkeit nimmt mit abnehmendem Abstand vom Gesamtschwerpunkt zu (wenn die Gesamtergiebigkeit beider Quellen negativ ist), mit zunehmendem Abstande ab (wenn die Gesamtergiebigkeit beider Quellen positiv ist). Setzt man in (5, 5) aus (5, 4) den Wert für r ein, so ergibt sich durch Integration

$$\vartheta_1 - \vartheta_1^{(0)} = -\frac{1}{2} \frac{m_2}{\mu_2} \ln \left(1 - \frac{2}{\pi} \frac{1}{r_1^{(0)2}} \frac{\mu_2}{\mu_1 + \mu_2} t\right).$$

Hierbei ist $\vartheta_1^{(0)}$ der Polarwinkel des ersten Wirbelzentrums zur Zeit $t = 0$. Durch Wiedereinführen von r_1 ergibt sich schließlich als Bahnkurve des ersten Wirbelzentrums um den Gesamtschwerpunkt

$$r_1 = r_1^{(0)} e^{-\frac{\mu_1}{m_1}(\vartheta_1 - \vartheta_1^{(0)})}. \tag{5, 6}$$

Die Bahnkurven auch in bezug auf den Gesamtschwerpunkt sind also in diesem Falle logarithmische Spiralen.

6. Auf Zyklonen und Antizyklonen unserer Breiten werden sich die vorstehenden Untersuchungen im allgemeinen nicht anwenden lassen*, da bei deren Bewegung ja auch thermodynamische Einflüsse eine wesentliche Rolle spielen, bei der Bewegung der Zyklonen vor allem Wellenbewegungen an den Diskontinuitätsflächen (Fronten). Nur bei ganz temperatursymmetrischen Zyklonen wird man möglicherweise Analogien finden. Eher wäre eine Bestätigung der Rechnungen an Paaren von Tromben, Tornados oder tropischen Zyklonen, ebenso an Wasserwirbeln und Sonnenflecken zu erwarten, wenn geeignete Beobachtungen zur Verfügung ständen.

Leipzig, Geophysikalisches Institut, Januar 1930.

* Vgl. dazu E. Palmén, Über die Bewegung der außertropischen Zyklonen. Soc. Scient. Fenn. Comment. Phys.-Math. III, 7.

Atomformfaktorbestimmung mit Elektronen.

Von **H. Mark** und **R. Wierl** in Ludwigshafen a. Rh.

Mit 9 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1930.)

An Elektronen-Debye-Scherrer-Aufnahmen von Al-, Ag- und Au-Folien werden Intensitätsmessungen ausgeführt. Die Ergebnisse werden verglichen mit der Betheschen Theorie, der Rutherfordschen Streuformel und den Röntgenatomformfaktoren.

Einleitung. Die Tatsache der Wellennatur des Elektrons und die Gültigkeit der de Broglieschen Beziehung $\lambda = \frac{h}{mv}$ ist durch viele Arbeiten mit langsamen und schnellen Elektronen bestätigt worden. Die neue Erscheinung hat auch schon verschiedene Anwendungen gefunden, so die Bestimmung des Brechungsquotienten der Elektronenwellen bei Fragen der Leitfähigkeit von Metallen, die Feststellung neuer Interferenzmaxima bei Fragen der Gasadsorption usw. Bei diesen Arbeiten, die man besonders Davisson und Germer sowie E. Rupp verdankt, werden meist „langsame" Elektronen mit einer Geschwindigkeit von einigen hundert Volt verwendet. Es kam dabei im wesentlichen auf die genaue Vermessung der Lage der einzelnen Reflexionsmaxima an und auf die Bestimmung ihrer Abweichung von den erwarteten einfachen Verhältnissen. Zur Untersuchung der relativen Intensitäten der einzelnen Reflexionen eignen sich ihrer starken photographischen Wirksamkeit wegen besser „schnelle" Elektronen, deren Geschwindigkeit über 10 kV liegt. In dieser Richtung liegt eine Untersuchung über den Atomformfaktor von G. P. Thomson, dem Entdecker der Interferenzen mit schnellbewegten Elektronen, vor*. Auch wir haben vor einiger Zeit diese Frage aufgegriffen und eine Bestimmung der Atomfaktoren an Aluminium, Silber und Gold durchgeführt. Für Al liegt eine sehr genaue Untersuchung des Atomformfaktors mit Röntgenstrahlen von James, Brindley und Wood vor**. Diese Frage mußte auch deshalb interessant erscheinen, weil ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der von Bethe*** aufgestellten dynamischen Theorie der Elektronenbeugung möglich ist. Der Atomformfaktor gibt bekanntlich an, wie die relativen Intensitäten der Reflexionen der einzelnen Netzebenen durch die

* G. P. Thomson, Proc. Roy. Soc. London **125**, 352, 1929.

** R. W. James, G. W. Brindley und R. G. Wood, ebenda **125**, 401, 1929.

*** H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

schwächende Wirkung inneratomarer Interferenzen im einzelnen streuenden Atom beeinflußt werden.

1. Experimentelles. Die experimentelle Bestimmung des Atomformfaktors besteht in der Messung der relativen Werte der von den einzelnen Ebenen eines Kristallgitters reflektierten Intensitäten. Zur Erzeugung der Interferenzen bedienten wir uns der von G. P. Thomson in die Experimentiertechnik eingeführten Methode: Elektronen von einer Voltgeschwindigkeit von 10 bis 60 kV durchlaufen eine Metallfolie von etwa 10^{-6} cm Dicke. Die durch Abbeugung der Elektronen an den im Metallfilm ungeordnet liegenden Elementarkristallen entstandenen Beugungskegel bilden sich auf einer senkrecht zum Primärstrahl aufgestellten photographischen Schicht als konzentrische Kreise ab. Zur exakten Messung der Intensitäten sind vor allem zwei Bedingungen zu erfüllen: scharfe, sauber getrennte Interferenzkreise und genaue Umrechnung der photographischen Schwärzungen in Elektronenintensitäten.

Die verwendeten Kathodenstrahlen wurden durch Gasentladung in Wasserstoff erzeugt. Wir bedienten uns dabei der schon bei einer anderen Gelegenheit* beschriebenen Quarzröhre. Die auf Hochspannung befindliche Aluminiumkathode ist zur Vermeidung einer Erwärmung durch die aufprallenden Kanalstrahlen durch Öl im Umlauf gekühlt; die geerdete Anode ist wassergekühlt. Das Kathodenstrahlbündel durchsetzt nach dem Durchlaufen eines 3 mm weiten Kanals von 4 cm Länge eine 10 cm lange, aus einzelnen Teilen zusammengesetzte und zum größten Teil auf 0,2 mm Öffnung ausgebohrte Eisendüse. Diese lange Düse dient zur Ausblendung eines feinen Elektronenstrahles und zur Aufrechterhaltung des Druckgefälles zwischen Entladungsraum und Beobachtungsraum. Im ersteren wirkt durch einen seitlich in den Kanal geführten Stutzen eine mittels Hahns regulierbare Quarzdiffusionspumpe, im letzteren greift eine vierstufige Stahldiffusionspumpe an; die Quecksilberdämpfe werden durch flüssige Luft ausgefroren. Die Beobachtungskammer wird aus mehreren ineinanderpassenden dickwandigen Eisenröhren von 8 cm Durchmesser gebildet; sie ist an der Stirnwand abgeschlossen durch die Filmkammer, welche den durch Schliff senkbaren Filmhalter aufnimmt und welche einen Leuchtschirm zur Beobachtung der Elektroneninterferenzen trägt. Auf einem Film (Agfa-Laue-Film) können fünf Aufnahmen gemacht werden; Neueinlegung des Films und Auspumpen beanspruchen etwa $^1/_4$ Stunde.

* H. Mark und R. Wierl, ZS. f. Phys. **58**, 526, 1929.

Der Abstand Metallfolie–Filmebene betrug bei den hier abgebildeten Aufnahmen 25 cm.

Die Röhre wird mit einer Siemens-Stabilivoltanlage belastet; der Röhrenstrom beträgt ungefähr 20 mA. Die Belichtungszeiten liegen zwischen $^1/_{50}$ und $^1/_{10}$ Sekunde. Da ein nicht ganz momentanes An- und Abschalten der Spannung bei der großen Intensität verwaschene Interferenzen geben würde, wurde die Exposition in folgender Weise vorgenommen. Wenn die Röhre konstant eingelaufen ist und die Debye-Scherrer-Linien auf dem Leuchtschirm eingestellt sind (was bei ungenügender Röhrenjustierung durch einen kleinen permanenten Hilfsmagnet geschieht), wird der primäre Kathodenstrahl durch einen Elektromagnet vollständig

Fig. 1.
Beugungsbild an Ag. 36 kV-Elektronen.
$\lambda = 0{,}0645$ Å. $^1/_{10}$ sec Belichtungszeit.

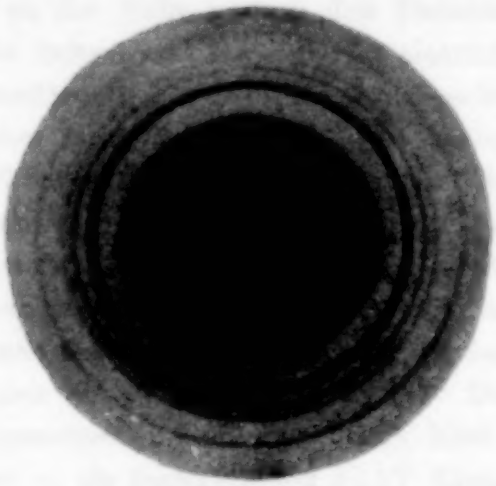


Fig. 2.
Beugungsbild an Al. 41 kV-Elektronen.
$\lambda = 0{,}0605$ Å. $^1/_{10}$ sec Belichtungszeit.

abgelenkt und die zu belichtende Stelle des Films vor den Leuchtschirm gebracht. Durch ein Uhrwerkrelais wird in reproduzierbarer Weise während der erforderlichen Belichtungszeit der Elektromagnetstrom momentan unterbrochen und hernach ebenso wieder selbsttätig eingeschaltet. Dadurch wurden sehr scharfe Bilder erhalten, wie Fig. 1 und 2 zeigen.

Die Metallfolien wurden nach dem Verfahren von E. Rupp durch Aufdampfen des Metalls im Hochvakuum auf eine sehr sorgfältig polierte Steinsalzplatte hergestellt. Der dünne Metallfilm wird dann in Wasser abgelöst, auf einer Messingblende mit einer runden Öffnung von 1,5 bis 3 mm Durchmesser aufgefangen und vorsichtig mit Filtrierpapier getrocknet*. Manchmal entsteht bei dieser Art der Herstellung eine

* Herrn Dr. Karl Wolf danken wir bestens für seine Hilfe bei der Herstellung der Folien.

Orientierung der Elementarkristalle im Film. Die Fig. 3 zeigt eine Elektronenaufnahme eines solchen orientierten Ag-Films. Die Verstärkungen auf den einzelnen Debye-Scherrer-Kreisen zeigen eine Faserstruktur mit der [110]-Ebene parallel zur Filmebene an. Derartig orientierte Filme scheiden für die Atomformfaktorbestimmung aus.

Zur Festlegung der für die photographische Intensitätsbestimmung notwendigen Intensitätsschwärzungskurve sind wir nach folgendem Verfahren vorgegangen. Unmittelbar vor dem photographischen Film befindet sich, durch einen Quarzring isoliert, eine Messingblende, die so gestaltet ist, daß von jedem Interferenzkreis ein gleicher Teil abgeblendet wird. Es entstehen dann auf dem Film Doppelsegmente, wie sie die Fig. 4 zeigt; diese „Kreuz-

Fig. 3.
Elektronenaufnahme einer Silberfolie mit Faserstruktur.

Fig. 4.
Elektronenaufnahme von Au, mit Kreuzblende.

blende“ ist isoliert mit einem Einfadenelektrometer verbunden. Gleichzeitig mit der Belichtung des Films erfolgt durch die auffallenden Elektronen eine im Elektrometer meßbare Aufladung der Blende, welche ein relatives Maß der aufgefallenen Elektronenmenge angibt.

Zum Nachweis der Brauchbarkeit dieser Intensitätsmessung waren noch einige Vorversuche notwendig. Es wurde zunächst geprüft, ob die Elektrometerausschläge tatsächlich proportional der aufgefallenen Elektronenmenge sind. Die wiederholt durchgemessene Zeitabhängigkeit der Aufladung ergab stets eine Gerade durch den Nullpunkt. Das beweist erstens die gute Konstanz der Entladung, zweitens sagt es aus, daß alle sekundären Wirkungen der Elektronen auf der Kreuzblende, wie Auslösung von Röntgenstrahlen und Reflexion der Elektronen, proportional der aufgefallenen Intensität sind. Diese lineare Zeitabhängigkeit läßt auch eine Bestimmung des Schwarzschildschen Exponenten zu. Es

wurden mehrere Diagramme auf demselben Film mit verschiedener Intensität J und verschiedener Belichtungszeit t in der Weise aufgenommen, daß das Produkt $J \cdot t$ konstant war. Wegen der oben angegebenen Linearabhängigkeit konnte nämlich die Primärintensität genau meßbar durch einen Hilfsmagneten geschwächt werden. Nach Ausphotometrieren der Aufnahmen ergaben sich stets gleiche Schwärzungen, so daß für Elektronen dieser Geschwindigkeit und dieser Entladungsform das Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsgesetz als erfüllt anzusehen ist. Man braucht also zur Erzeugung verschiedener Intensitäten nur die Belichtungszeit bei gleicher Röhrenbelastung entsprechend zu variieren.

Des weiteren mußte noch geprüft werden, ob nicht durch die Röntgenstrahlen, welche von den Elektronen an der Folie und an den Blenden ausgelöst werden, eine kontinuierliche Schwärzung des Films eintritt, welche die genaue Messung der Intensitäten stört. Zu diesem Zwecke wurden Aufnahmen gemacht, bei welchen sich vor dem photographischen Film eine 0,01 mm-Al-Folie befand. Wenn die Folie glatt anliegt, erhält man vollkommen scharfe Elektronenaufnahmen. Es wurde nun so lange belichtet, bis die Aufnahme mit Abdeckfolie die gleiche Schwärzung ergab wie eine auf dem gleichen Film gemachte Aufnahme ohne Abdeckfolie. Der Schwärzungsabfall der verschiedenen Reflexionen wurde nun bei der Photometrierung aller dieser Aufnahmen als der gleiche gefunden. Da das Durchdringungsvermögen von Röntgenstrahlen, die durch 30 kV-Elektronen erzeugt werden, vielmals größer ist als dasjenige von 30 kV-Elektronen selbst, müßte der Abfall auf den Aufnahmen verschieden sein, wenn primäre Röntgenstrahlen an der Schwärzung in erheblichem Maße beteiligt wären. Wahrscheinlich, aber für die Eindeutigkeit der Messung belanglos, ist die Entstehung von Röntgenstrahlen innerhalb der photographischen Schicht durch die auffallenden Elektronen.

In der angegebenen Weise wurden auf einen Film mit gleichzeitiger elektrometrischer Messung der Intensität je fünf Aufnahmen gemacht, der Film gleichmäßig entwickelt und die einzelnen Aufnahmen mit einem Registrierphotometer unter gleichen Bedingungen durchphotometriert*. Die Fig. 5 zeigt drei Photometerkurven; diejenige mit geringer Intensität (a) dient zur Ausmessung der starken Reflexionen, b mit großer Intensität zur Auswertung der schwachen Reflexionen, beide von Al-Aufnahmen, c stammt von einer Ag-Aufnahme her. Der kontinuierliche Untergrund, der durch unelastisch oder mehrfach gestreute Elektronen und wohl auch

* Für wertvolle Hilfe bei diesen photometrischen Aufnahmen haben wir Herrn Dr. Hochheim, Oppau, bestens zu danken.

durch Röntgenstrahlung bedingt ist, läßt sich durch eine stetige Kurve abtrennen; die über sie hinausragenden Flächen unter den einzelnen Maximis wurden ausgemessen. Aus diesen Werten wird dann nach dem von Dorgelo eingeführten Verfahren eine Intensitätsschwärzungskurve gezeichnet, und zwar entsteht sie, wie Fig. 6 als Beispiel zeigt, durch Aneinanderlagerung der einzelnen Schwärzungskurven zu einer vollständigen. Auf ihr werden dann die Schwärzungspunkte eingetragen, deren zugehörige relative Intensitäten an der logarithmischen Abszissenskale abzulesen sind. Die photographische Platte zeigt für Elektronen schon bei relativ geringer Intensität Sättigung und dann Abnahme der Schwärzung, wie auch aus den Photometerkurven (Fig. 5) zu ersehen ist. Zur Auswertung der Schwärzungskurve wurde stets nur der vor dem ersten Sättigungsabschnitt liegende ansteigende Teil verwendet. Durch Variation der Belichtungsintensität läßt sich jede Interferenzintensität in diesen ansteigenden Bereich bringen. Eine Abschätzung der Genauigkeit der Methode ist aus der Streuung der Werte im Intensitäts-schwärzungsdiagramm zu entnehmen. Wir schätzen den mittleren Fehler auf 5 bis 8 %; er ist wesentlich

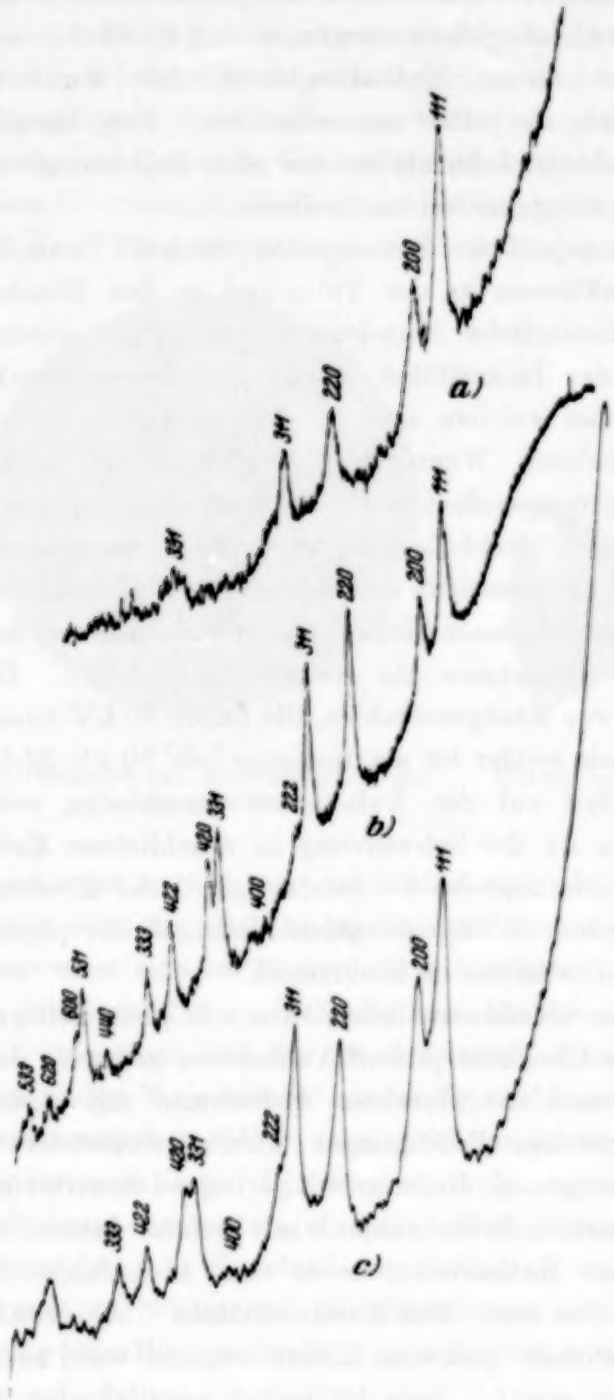


Fig. 5. Registrierphotometerkurven: a) Al, schwache Intensität; b) Al, starke Intensität; c) Ag.

bedingt durch die Ungenauigkeit der Ausmessung der Photometerkurven. Die gefundenen Intensitätswerte wurden zum Vergleich mit den theoretischen F^2-Werten nach folgender Formel umgerechnet:

$$F^2 = \frac{J \cdot \sin^2 \vartheta}{p} \cdot k = \frac{J \cdot g^2}{p} \cdot k', \tag{1}$$

welche durch eine für kleine Winkel ϑ erlaubte Vereinfachung aus der auch für Röntgenwellen für den Fall des Kristallpulvers gültigen Formel

$$J = k'' \cdot F^2 \frac{p \cdot \cos \vartheta}{2 \sin 2\vartheta} \tag{2}$$

entsteht. Der zweite Faktor sin ϑ im Zähler der Formel (1) folgt aus der Tatsache, daß durch die Photometrierung die Schwärzung in einem

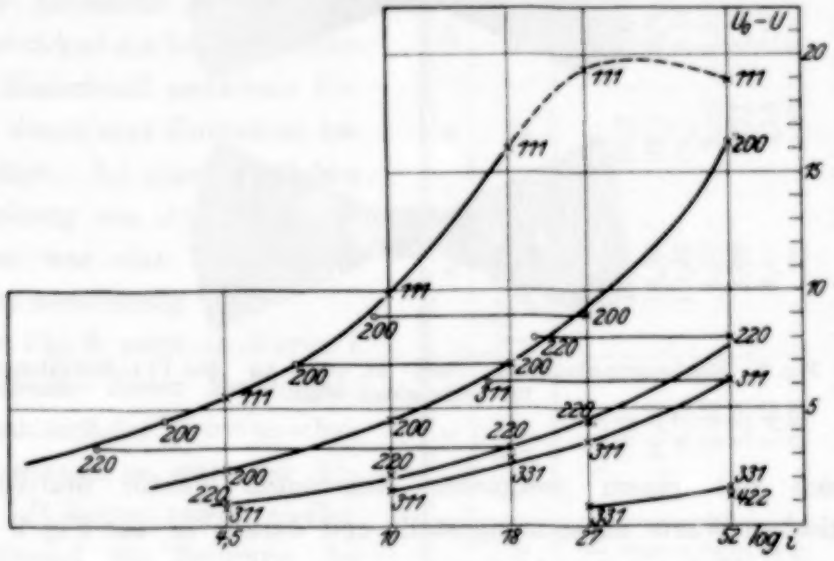


Fig. 6.
Intensitätsschwärzungsdiagramm. Abszisse: log der Elektrometerausschläge; Ordinate: Photometerausschlag für Untergrund (U_0) minus Ausschlag im hkl-Maximum.

Punkte jedes Kreises gemessen wird, die zu messenden Intensitäten aber auf Kreise verteilt sind, deren Radien im Verhältnis von sin ϑ stehen! In der Formel bedeutet J gemessene Intensität, $g = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$, p den Häufigkeitsfaktor.

Schon ein oberflächlicher Vergleich zweier Aufnahmen von Al und Ag (und ähnlich für Au), für welche die Photometerkurve eine gleiche Schwärzung (gleiche Erhebung über dem Schleier) für die 1 1 1-Reflexion angibt, zeigt (vgl. dazu Fig. 7): der Intensitätsabfall mit steigendem Ablenkungswinkel ist für Al viel steiler als für Ag; während bei Ag die höheren Reflexionen noch intensiv sind, sind sie bei gleicher Intensität

der 111-Reflexion bei Al schon verschwunden. Daß das absolute Streuvermögen für die schwereren Atome natürlich vielmals größer ist als bei Al (proportional Z^2), erkennt man ebenfalls aus einem Vergleich der beiden Aufnahmen: die primäre Intensität, für welche die Schwärzung um den Primärfleck ein gewisses Maß bietet, ist bei gleicher in den 111-Interferenzkegel gestreuter Intensität bei Al vielmals größer als bei Ag.

In der Tabelle sind für die einzelnen Ebenen die sin ϑ/λ-Werte, die gemessenen relativen Werte (Mittel aus je 40 Aufnahmen) und die zum

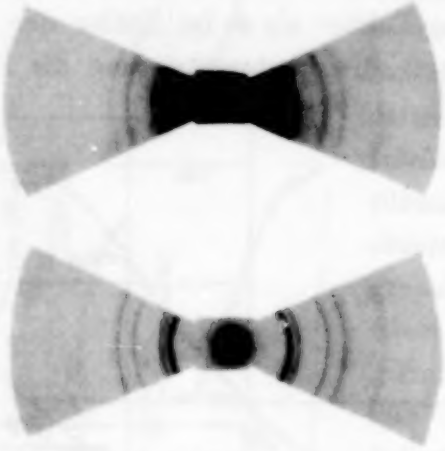


Fig. 7. Elektronenaufnahmen. Oben: Al, unten Ag. Die 111-Reflexionen für beide gleich stark.

Vergleich mit einem geeigneten konstanten Faktor multiplizierten theoretischen Werte zusammengestellt und daraus in der Fig. 9 die entsprechenden Kurven gezeichnet.

2. Die Auswertung der Meßergebnisse. Um die in der Tabelle enthaltenen Meßergebnisse zu verwerten, ist es zweckmäßig, auf die von Bethe* entwickelte dynamische Theorie der Elektronenreflexionen zurückzugreifen. In der Kontinuumstheorie der Röntgenstrahlstreuung wird die Elektronendichte im Kristallgitter als dreifache Fourierreihe von der Form

$$\varrho\,(\mathrm{r})^e = \sum \varrho_{hkl} e^{2\pi i\,(\mathfrak{g}_{hkl}\,\mathrm{r})}, \tag{3}$$

wo

$$|\mathfrak{g}_{hkl}| = \frac{\lambda}{2a}\sqrt{h^2 + k^2 + l^2},$$

dargestellt. ϱ_{hkl} stellt das Reflexionsvermögen der Netzebene hkl dar, eine Größe, die bei einatomigen Gittern unmittelbar mit dem Atomform-

* Vgl. H. Bethe, a. a. O.

faktor der betreffenden Atomsorte zusammenhängt. Die Streuung an den Kernen kann man wegen der 2000 mal größeren Masse ohne weiteres vernachlässigen. Für Al wurde durch absolute Intensitätsmessungen der gestreuten Röntgenstrahlung der Atomformfaktor durch eine neuere Arbeit von James, Brindley und Wood sehr genau bestimmt. Sie haben bei der Auswertung ihrer Ergebnisse die Intensität proportional ϱ^2_{hkl} gesetzt und die bei dem untersuchten Einkristall merkbare Extinktion durch eine Korrektur berücksichtigt. Bei einer ähnlichen Untersuchung von Bearden* an Al-Pulver war eine Extinktionskorrektur überflüssig.

Die Fig. 8 zeigt in Kurve 1 die Ergebnisse dieser Messungen; würde man nach der Thomasschen Formel rechnen, so wäre der Abfall der F-Kurve etwas steiler.

Während die Beugung der Röntgenstrahlung an der Ladung stattfindet, ist für die Beugung der Elektronen das Potential V maßgebend. Auch dieses wird man analog der Entwicklung (3) in eine Fourierreihe nach den einzelnen Netzebenen zerlegen.

$$V(\mathfrak{r}) = \sum v_{hkl} e^{2\pi i (\mathfrak{g}_{hkl}\mathfrak{r})}, \quad (4)$$

wobei v_{hkl} den Beitrag der Netzebene (hkl) zum Gesamtpotential an der Stelle $\mathfrak{r}$ mißt. Das Anfangs-

* J. A. Bearden, Phys. Rev. **29**, 20, 1927.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.
hkl	p	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\cdot 10^{-8}$	F_{Al}	F_{Ag}	F_{Au}	$\frac{1}{\sin^4\vartheta}\cdot k'$	$\left(\frac{N-F}{g^2}\right)^2_{Al}\cdot k''$	J_{Al}	V^2_{Al}	$\left(\frac{N-F}{g^2}\right)^2_{Ag}\cdot k'''$	V^2_{Ag}	$\left(\frac{N-F}{g^2}\right)_{Au}\cdot k^*$	V^2_{Au}
111	8	0,214	8,55	35,8	64,1	117,7	70	258	74,5	44,57	47,0	39,25	40,2
200	6	0,247	8,25	34,0	61,4	66,2	44,86	90,7	46,5	33,78	35,5	30,81	30,0
220	12	0,349	7,23	28,8	53,2	16,55	16,55	32,2	16,55	16,55	16,55	16,55	16,55
311	24	0,410	6,55	26,6	49,0	8,75	10,94	24,1	8,50	11,00	10,53	11,84	9,50
331	24	0,538	5,05	22,8	42,2	2,93	5,57	5,10	3,10	5,19	4,75	5,97	5,60
422	24	0,605	4,50	21,2	39,6	1,84	3,99	3,21	2,47	3,70	3,60	4,30	4,20
333	32	0,642	4,15	20,3	38,2	1,45	3,42	3,15	2,05	3,13	3,70	3,63	2,30
620	24	0,780	3,15	17,3	33,6	0,67	1,92	0,95	1,10	1,76	1,50	2,05	2,00

1. Indizes, 2. Häufigkeitszahl, 3. Abszisse, 4., 5., 6. Atomformfaktoren für Röntgenstrahlen, 7. Rutherfordverteilung, 8. Elektronenstreufunktion nach Bethe für Al, 9. gemessene Al-Intensitätswerte, 10. experimentell Al, 11. ebenso wie 8. für Ag, 12. experimentell Ag, 13. ebenso wie 8. für Au, 14. experimentell Au.

glied dieser Entwicklung v_{000} wäre dann mit dem richtungsunabhängigen „Brechungsexponenten" der Substanz für de Broglie-wellen zu identifizieren, wie dies gewöhnlich in den einschlägigen Arbeiten gemacht wird. Dieses Vorgehen stellt natürlich eine erste Näherung dar, da der Brechungsexponent eines Gitters für Elektronenwellen eine ebenso komplizierte richtungsabhängige Größe ist wie für Röntgenstrahlen.

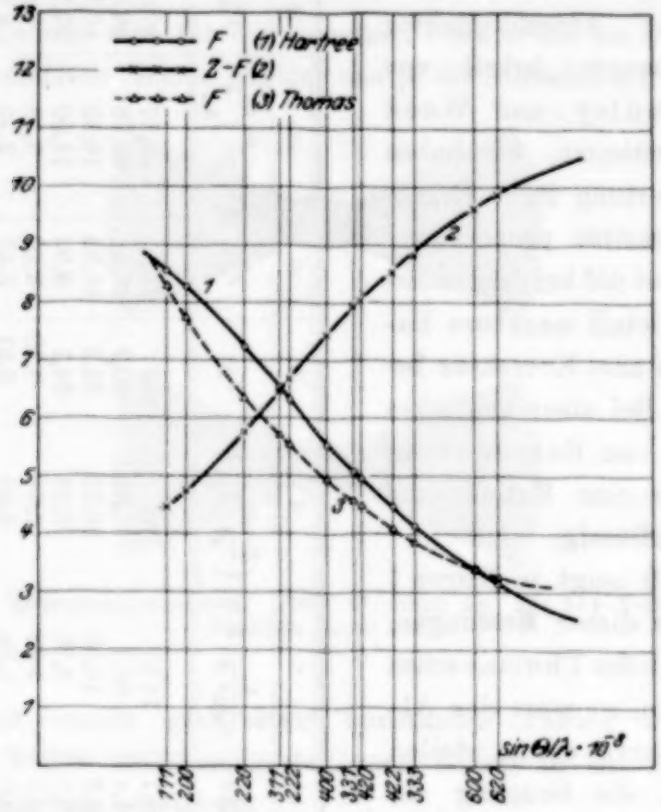


Fig. 8. Atomformfaktor für Al.

Die beiden Entwicklungen (3) und (4) sind durch die Laplacesche Gleichung miteinander verknüpft:

$$\Delta V = 4\pi e(\varrho^E - \varrho^K). \tag{5}$$

Hierin bedeuten ϱ^K und ϱ^E die räumlichen Ladungsdichten der Atomkerne und der Elektronen. Durch Ausführung der zweifachen Differentiation ergibt sich als Zusammenhang zwischen dem Fourierkoeffizienten des Potentials für die Ebene (hkl) und den entsprechenden Ladungsverteilungen der Ausdruck

$$V_{hkl} = \frac{e}{\pi g^2}(\varrho^K_{hkl} - \varrho^E_{hkl}). \tag{6}$$

Da die Ladungsverteilung der Kerne als punktförmig angenommen werden kann, ist man berechtigt, $\varrho^K_{hkl} =$ konstant und proportional der Kernladung anzusetzen.

Für die Auswertung der Meßergebnisse ergibt sich also folgende Vorschrift: Die für Al aus den Messungen von James, Brindley und Wood, für Ag und Au nach der Thomasschen Formel bekannten Werte für ϱ^E_{hkl} werden in die Gleichung (6) eingesetzt, in der man für $\varrho^K_{hkl} = Z$ gesetzt hat. Daraus werden für die einzelnen Netzebenen die v_{hkl} berechnet. In der Fig. 8 ist die in der Klammer der Gleichung $(Z - F)$ stehende Differenz für Al als Kurve 2 eingetragen. Man sieht, daß sie sich bei größeren Ablenkungswinkeln asymptotisch der Atomnummer Z nähert. Dies bedeutet, daß für die Elektronenbeugung bei großem Ablenkungswinkel beinahe nur das Kernpotential maßgebend ist, während die räumlich verteilten Elektronenhüllen wenig zur Beugungswirkung des Kristallgitters beitragen.

Wir bilden nun das Quadrat des Potentials und setzen ihm proportional die gestreute Elektronenintensität, was bedeutet, daß von der Extinktion der de Brogliewellen im Gitter abgesehen wird. Inwieweit diese Annahme bei der starken Wechselwirkung zwischen Welle und Gitter berechtigt ist, läßt sich trotz der geringen Dicke der Folien nicht mit Sicherheit vorhersagen. Für die gestreuten Intensitäten erhält man auf diese Weise

$$V^2 = \frac{(Z - F)^2}{\sin^4 \vartheta} \cdot k,$$

eine Gleichung, die für größere Winkel in die Rutherfordsche Formel für die Streuung von α-Strahlen an schweren Atomkernen $\frac{Z^2}{\sin^4 \vartheta}$ übergeht. Die wellenmechanische Korrektion von Wentzel, Born und Elsasser in dieser letzteren Formel*, welche die Abschirmung der Kernladung durch die Elektronenhülle zum Ausdruck bringt, steht durchaus in Übereinstimmung mit der Größe ϱ^E_{hkl}, die sich bei der Streuung der relativ langsamen Elektronen als Atomformfaktor bei der Elektronenbeugung bemerkbar macht, während die viel rascheren α-Strahlen überhaupt nur am Kernpotential gebeugt werden. Auf diesen Zusammenhang weist F. Kirchner hin**. — Trägt man die auf diese Weise um-

* Vgl. A. Sommerfeld, Wellenmechanischer Ergänzungsband, S. 226.

** F. Kirchner, Die Naturwissensch. 1930 (im Druck). Herrn Dr. F. Kirchner sind wir für die Mitteilung seiner noch unveröffentlichten Überlegungen und für eine wertvolle Diskussion zu Dank verpflichtet.

gerechneten experimentellen Werte* mit den theoretisch zu erwartenden Kurven in ein Diagramm ein, so erhält man als Ergebnis die Fig. 9. Würden wir für Al die Thomasschen F-Werte einsetzen in Gleichung (6), so würde die Kurve 8 in Fig. 9 etwas flacher verlaufen. Man sieht, daß die gemessenen Punkte für Al, Ag und Au gut auf die theoretische Kurve fallen, daß also der durch die Bethesche Theorie gegebene Zusammenhang zwischen Röntgenstrahlbeugung und Elektronenbeugung von der Erfahrung bestätigt wird**.

Die Übereinstimmung zeigt, daß die in beiden Theorien außer acht gelassenen unelastischen Zusammenstöße: bei den Röntgenstrahlen der Comptoneffekt und die wahre Absorption, bei den Elektronen die Brems-

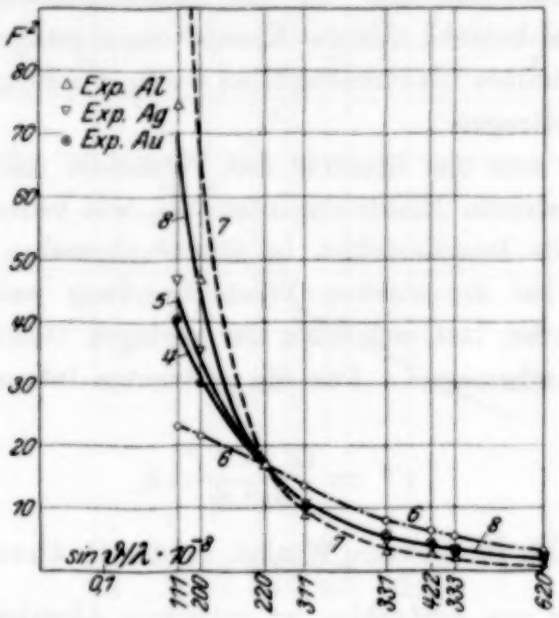


Fig. 9. Theoretische Streuverteilung für Au (4), Ag (5) und Al (8). Rutherfordverteilung (7). Röntgenatomformfaktor für Al (6). Alle Meßpunkte bezogen auf 220.

strahlung und die Ionisierungsprozesse, das Ergebnis der Messungen unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht erheblich beeinträchtigen oder zum mindesten, daß sie in beiden Fällen etwa in demselben Sinne wirken, so daß ihr Einfluß das Endresultat nicht erheblich beeinträchtigt.

---

* Es sind in der Figur alle Kurven im Punkte 220 zur Deckung gebracht. Bringt man den Intensitätswert für die Reflexion 111 mit dem theoretischen Wert zur Deckung, so zeigen sich mit zunehmendem Winkel zunehmende Abweichungen, die wohl auch durch die Wärmebewegung (Debyefaktor) zu erklären sind.

** In einer kürzlich erschienenen Notiz (Nature **124**, 986, 1929) gelangt N. F. Mott auf Grund der Bornschen Theorie zu einer mit der oben angegebenen identischen Formel.

Unsere Messungen ergeben für die schwereren Elemente Ag und Au einen wesentlich flacheren Verlauf der Streukurve als für das leichte Al. Auch die theoretische Formel fordert dieses Verhalten.

Zusammenfassung. Die relativen Werte der von den einzelnen Kristallflächen von feinkristallinen Metallfolien reflektierten Elektronenintensitäten werden photographisch vermessen. Die Methode der Umrechnung der Schwärzungen auf Intensitäten, analog dem Dorgeloschen Verfahren im optischen Gebiet, beruht auf der mit der Aufnahme gleichzeitig vorgenommenen elektrometrischen Messung der auffallenden Elektronenmenge. Die Werte werden auf eine mit dem Atomformfaktor vergleichbare Größe umgerechnet. Die Übereinstimmung mit den nach der Betheschen Theorie berechneten Kurven ist befriedigend. Es ergibt sich, daß bei Elektronen von 30 bis 50 kV Geschwindigkeit ein Einfluß der Elektronenschale auf die Streuintensität nur bei kleinen Winkeln merkbar ist, und daß die Abweichung von der Rutherfordschen Verteilung mit der Ordnungszahl des streuenden Elements zunimmt.

Ludwigshafen a. Rh., 6. Januar 1930.

Hauptlaboratorium der I. G. Farbenindustrie.

Magnetophotophorese und Elektrophotophorese.

Von **F. Ehrenhaft, M. Reiss** und **E. Wasser** in Wien.

(Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Es wird gezeigt, daß die Photophorese submikroskopischer Probekörper (Pk.) in oder gegen die Richtung des Lichtstrahles von homogenen magnetischen oder elektrischen Feldern beeinflußbar ist. Unter der Wirkung solcher senkrecht zum Lichtstrahl gerichteter Felder entsteht im konzentrierten Lichtstrahl auch eine Bewegung in oder gegen die Richtung der Kraftlinien. Wenn die Photophorese durch die infolge der Temperaturverteilung auf dem Pk. entstehenden Radiometerkräfte ausgedeutet wird, müßte man annehmen, daß die ursprüngliche Temperaturverteilung am Pk. durch die elektrischen bzw. magnetischen Felder abgeändert wird; in diesem Falle könnte man aber einesteils thermomagnetische, andernteils elektrothermische Effekte zur Deutung der obigen neuartigen Erscheinungen heranziehen.

Die bekannte Erscheinung der Photophorese (Fortbewegung kleiner, im Gase suspendierter Pk. von der Größenordnung 10^{-5} cm) in oder gegen die Richtung eines konzentrierten Lichtstrahles (longitudinal zum Licht), hatte in den letzten Jahren zu vielfachen theoretischen Erörterungen, in welchen man die Ausdeutung dieser Erscheinung auf radiometerartige (Crookes) Kräfte zurückzuführen bestrebt war, Anlaß gegeben. In der Folge ergab sich die quantitative Berechnung der Radiometerkräfte auf Kugeln und Platten.

Die zweite, ebenfalls von F. Ehrenhaft* beobachtete Erscheinung, daß in einem zur Richtung des Lichtstrahles senkrechten elektrischen Felde Vergrößerungen bzw. Verkleinerungen der Geschwindigkeit entstehen (Transversalphotophorese senkrecht zum Licht), hat bisher wenig Beachtung gefunden.

Neuere Beobachtungen deuten nun unabweislich darauf hin, daß gerade diese zweite Erscheinung physikalisch beachtenswert ist. Diese Tatsache soll nun im folgenden durch einige vorläufige Versuche erörtert werden**.

Versuch I. Transversale Magnetophotophorese***. Man durchleuchte ein homogenes magnetisches Feld von etwa 7000 Gauß****

---

* F. Ehrenhaft und D. Konstantinowsky, Anzeiger d. Akad. d. Wiss. Wien, Nr. 9, 18. März 1920.

** F. Ehrenhaft, C. R. **190**, 263, 27. Jan. 1930.

*** Unter transversaler bzw. longitudinaler Photophorese verstehen wir im folgenden Bewegungen senkrecht bzw. parallel zum Lichtstrahl.

**** F. Ehrenhaft und E. Wasser, ZS. f. Phys. **40**, 42, 1926.

von der einen Seite senkrecht zu der Richtung der Kraftlinien mit einem intensiven, geeignet konzentrierten Lichtstrahl, und von der anderen mit einem schwachen, diffusen Lichtstrahl und treffe die Anordnung so, daß man denselben Pk. abwechselnd mit dem konzentrierten und diffusen Licht senkrecht auf die beleuchtenden Strahlen mit dem Mikroskop beobachten kann. Außerdem ist noch Vorsorge getroffen, daß man parallel zum homogenen magnetischen Felde gleichzeitig ein homogenes elektrisches Feld richten kann*. Dabei ergibt sich, daß einzelne im elektrischen Lichtbogen erzeugte Pk. aus Nickel und Eisen, die im diffusen Strahl bei dem wirkenden homogenen Magnetfeld ruhen, im konzentrierten Strahle sich in der Richtung der magnetischen Kraftlinien, also senkrecht zum Strahle bewegen, und daß sich diese Bewegung mit der Richtung des Magnetfeldes umkehrt**. Befinden sich im Gesichtsfelde des Mikroskops gleichzeitig mehrere Teilchen derselben Substanz, so zeigt sich beim Einschalten des magnetischen Feldes, daß sich einzelne Pk. in der Richtung von $\mathfrak{H}$, andere in der entgegengesetzten Richtung bewegen. Dieser Effekt tritt bei manchen Pk. von Nickel und Eisen bereits bei dem schwachen remanenten Felde des Mikromagneten auf und wird bei diesen Teilchen durch weiteres Steigern des Feldes nur unwesentlich vergrößert.

Versuch II. Longitudinale Magnetophotophorese. In Anordnung wie bei Versuch I zeigen viele Pk. von Nickel und Eisen longitudinale Photophorese, und zwar sowohl lichtpositive (vom Lichte weg), wie auch lichtnegative (zum Lichte hin). Beim Einschalten des zum Lichtstrahl senkrechten Magnetfeldes und gleichzeitiger Kompensation eines eventuell vorhandenen transversalen Effektes (siehe I) an geladenen Pk.

---

* Die Herren cand. phil. E. Reeger und P. Selner haben an der Ausführung der Versuche geschickt und aufopfernd mitgewirkt und werden in dieser Frage noch zu Worte kommen.

** Untersuchungen an Antimon haben aber ergeben, daß die Teilchen mit Umkehrung des magnetischen Feldes ihre Bewegungsrichtung nur in etwa 50% der Fälle umkehren. Auch finden während des Wirkens des magnetischen Feldes spontane Umkehrungen der Bewegungsrichtung statt. Bestimmt man sodann an demselben ungeladenen Antimon-Pk. die Statistik der Kommutierungen der transversalen Elektrophotophorese, so ergibt sich, daß die Kommutierung der Bewegungsrichtung mit dem Felde eine 100%ige ist. Außerdem zeigten die Pk. von Antimon folgendes sehr merkwürdige Verhalten. Wird ein geladener Pk., welcher im homogenen magnetischen Felde sich senkrecht zum beleuchtenden Lichtstrahl bewegt, durch ein dem Magnetfeld überlagertes elektrisches Feld in oder gegen die Richtung der ursprünglichen Bewegung gezogen, so kehrt er nach Ausschalten des elektrischen Feldes seine zuletzt innegehabte Bewegungsrichtung um. Es hat also den Anschein, als ob die Bewegungsrichtung im magnetischen Felde von dem Richtungssinn des vorher eingeschalteten elektrischen Feldes abhängig wäre.

durch ein geeignetes elektrisches Feld wird die Longitudinalphotophorese bei manchen Pk. vergrößert, bei anderen verkleinert. Es gibt auch Pk., welche ohne magnetisches Feld keine Photophorese zeigen, deren Photophorese sofort mit Wirksamkeit des magnetischen Feldes anhebt. Bei solchen Pk. hängt die Größe und Richtung der Photophorese im nicht ganz homogenen Strahle von dem Orte des Pk. im Strahle ab. Während bei der gewöhnlichen Photophorese in unserer Anordnung (ohne magnetisches Feld) eine allfällige Inhomogenität des beleuchtenden Strahles nicht bemerkbar ist, kann im letzten Falle, je nach der Lage des Pk. im Strahle, sogar eine Umkehr der Photophorese eintreten. Die hier in Versuch II beschriebene longitudinale Magnetophotophorese ist mit dem magnetischen Felde nicht kommutierbar.

Versuch III. Transversale Elektrophotophorese. In einem Ehrenhaftschen elektrischen Kondensator justiere man die Lichtstrahlen wie in Versuch I und entferne durch geeignete elektrische Felder alle eventuell aufgeladenen Pk., so daß im diffusen Lichstrahl keine Bewegung der Pk., außer der reinen Fallbewegung, bemerkbar ist. Richtet man nun auf den Pk. im homogenen Felde den intensiven Lichtstrahl, dann bewegen sich diese ungeladenen Pk. in der Richtung der elektrischen Kraft, also senkrecht zum Lichtstrahl. Dabei bewegen sich verschiedene Pk. wie in Versuch I, teils in der Richtung von $\mathfrak{E}$, teils entgegengesetzt. Die Bewegung hört sofort mit Abblenden des konzentrierten Lichtstrahles auf. Die Intensität der Bewegung hängt von der Größe und Art der Teilchen derselben Substanz ab. Besonders abhängig ist sie von der Substanz selbst. Während an Tellur, Antimon, Jod diese Bewegung bereits bei sehr kleinen elektrischen Feldern (0,017 elst. Einh.) eintritt, zeigt sich diese Bewegung bei Nickel, Eisen, Selen, Wismut erst bei höheren Feldstärken, bei manchen Teilchen erst bei Feldstärken von etwa 20 elst. Einh. Diese letzterwähnte Bewegung hatte in meinem Institute bereits Georg Placzek* beobachtet. Die analog zu Versuch I auftretende transversale Elektrophotophorese ist ebenso fast immer mit dem elektrischen Felde an ein und demselben Pk. kommutierbar. Die Geschwindigkeit der beschriebenen Bewegung steigt mit der elektrischen Kraft, ist aber derselben nicht linear proportional, sondern nimmt langsamer zu als die elektrische Kraft und scheint einem Sättigungswert der Geschwindigkeit zuzustreben. Bei konstanter Feldstärke nimmt die Geschwindigkeit der Bewegung mit der Lichtintensität zu. Gleichzeitige Beleuchtung des Teilchens von links und rechts ruft eine

* G. Placzek, ZS. f. Phys. **49**, 601, 1928.

Erhöhung der Geschwindigkeit hervor. Sowohl die Magnetophotophorese wie die Elektrophotophorese sind mit dem Lichtstrahl nicht kommutierbar.

Macht man den beschriebenen Versuch in einem elektrischen Wechselfeld (48 Perioden), so tritt auch bis zu Feldern von 20 elst. Einh. Scheitelwert keine transversale Elektrophotophorese ein.

Überlagert man dem konstanten elektrischen Feld ein Wechselfeld so wird die transversale Elektrophotophorese geschwächt. Auf diese Weise gelang es, bei manchen Pk. die Bewegung vollständig aufzuheben.

Versuch IV. Longitudinale Elektrophotophorese. Zur Aufklärung dieses Falles wurden zunächst geladene Selenprobekörper in einem Wechselfeld beobachtet. Es fanden sich Pk., deren longitudinale Photophorese nicht beeinflußt wurde, und solche, deren Photophorese im Wechselfeld stark verzögert wurde. Weitere Versuche, betreffend die Beeinflussung der longitudinalen Photophorese ungeladener Pk. im elektrischen Gleich- und Wechselfeld, haben ergeben, daß auch an ungeladenen Pk. das elektrische Gleich- bzw. Wechselfeld eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Geschwindigkeit der Photophorese verursacht*

Es soll zunächst versucht werden, diese neuartigen Erscheinungen in Zusammenhang mit bereits Bekanntem zu bringen. Wenn man sich der bisherigen Argumentation, daß die photophoretische Bewegung des Pk. auf die durch die Temperaturverteilung an im Gase suspendierten Teilchen und die durch diese Temperaturverteilung entstehenden ponderomotorischen Kräfte (Radiometerkräfte) zurückzuführen wäre, anschließt, ist es naheliegend anzunehmen, daß die in den Versuchen I bis IV wirkenden elektrischen und magnetischen Kräfte eine Änderung der Temperaturverteilung des Pk. derartig hervorzurufen vermögen, daß sich daraus die so verschiedenartigen Bewegungsvorgänge ergeben. Teilweise sind ähnliche Wirkungen eines Magnetfeldes auf wärmedurchflossene Metallplatten und dünne Schichten schon beobachtet worden (transversale und longitudinale thermomagnetische Effekte). Auch diese Effekte gehen transversal mit der ersten Potenz der magnetischen Kraft, longitudinal mit deren Quadrate.

Analoge elektrothermische Effekte sind unbekannt. Deren Vorhandensein (meßbare Verfolgung) auch an großen Körpern wäre durch Versuche III und IV nahegelegt und sind in Ausarbeitung. Wollte man

---

* Es gibt Pk. von Eisen und Nickel, die bei der beschriebenen Anordnung im magnetischen Feld eine Bewegung senkrecht auf die Ebene $\mathfrak{H}$-Lichtstrahl zeigen. Dieser Effekt offenbart sich in einem Verschwinden der Pk. aus der Einstellebene des Mikroskops nach vorn bzw. rückwärts, so daß man zur Verfolgung des Pk. in diesem Falle einen Umbau der Anordnung vornehmen müßte.

die bisher beschriebenen Effekte als Volumeffekte, die sich infolge der entstehenden Temperaturdifferenzen als Oberflächeneffekte (Radiometerkräfte) kundgeben, analog den thermomagnetischen Erscheinungen deuten, so müßte man annehmen, daß auch ein Teil der elektrischen Kraft ins Innere solcher Pk. einzudringen vermag. Inwieweit eine derartige Deutung berechtigt ist, wird derzeit untersucht.

Ob andererseits eventuell vorhandene Inhomogenitäten am Pk. selber oder deren Form und demzufolge die bei Wirken des Feldes geänderte Beweglichkeit und Temperaturverteilung die neuartigen Erscheinungen auszudeuten vermögen, bleibt zukünftigen Untersuchungen vorbehalten. Andererseits ist zu beachten, daß die Energie (Ausrichtung) des Teilchens im Felde eine quadratische Funktion der Potentiale ist, daß aber die Transversaleffekte sich mit dem Felde kommutieren*.

Bemerkt sei noch, daß alle Effekte jederzeit reproduzierbar und quantitativ leicht meßbar sind. Auch Effekte, bei welchen Lichtstrahl und magnetische bzw. elektrische Kraft in derselben Richtung liegen, sowie die Abhängigkeit der Erscheinungen vom Gasdruck werden zur Untersuchung gelangen.

Wien, III. Physikal. Inst. der Universität, Dezember 1929.

---

* Siehe dazu Fußnote, S. 755.

Über Radiometerkräfte und Entgasung.

Von **Theodor Brings** in Wien.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 23. Dezember 1929.)

Die vorliegende Arbeit untersucht die Abhängigkeit der Radiometerkraft von der äußeren Wärmeleitfähigkeit. Für die Radiometerflügel wurde nur blankes Metall ohne jede Schwärzung verwendet. Die äußere Wärmeleitfähigkeit wurde durch Aufrauhen der Oberflächen geändert. Hierbei wurde auf den Gasbeladungszustand der Blättchen und der Apparatur geachtet und moderne Entgasungsmethoden angewendet.

I. Einleitung. Man beobachtet ponderomotorische Kräfte, wenn Licht auf eine im Vakuum aufgehängte empfindliche Drehwaage oder auf ein im Ehrenhaft-Kondensator ausgeschwebtes Teilchen fällt. Letzterer Vorgang wird bekanntlich als Photophorese* bezeichnet. Die Kraftrichtung ist entweder lichtpositiv, d. h. Kraftrichtung und Strahlenrichtung fallen zusammen, oder lichtnegativ, wie unter anderen von Ehrenhaft an kleinen Teilchen und in der Folge von Gerlach und Westphal** an Platten beobachtet wurde. Prinzipiell liegen zwei Arten von Kräften vor; einerseits der von Maxwell und Bartholi theoretisch errechnete und von Lebedew***, Nichols und Hull**** und Golsen† untersuchte Lichtdruck, andererseits die von Crookes†† entdeckten Radiometerkräfte.

Die begriffliche Trennung dieser beiden Kräfte veranschaulicht ein Experiment von Schuster†††: Schuster hing ein Radiometergefäß an zwei Kokonfäden bifilar auf, wobei ein kleiner Hohlspiegel daran zur Spiegelablesung diente. Die Radiometerflügel drehten sich mit einer Tourenzahl von 200 Umdrehungen pro Minute. Sobald sie sich zu drehen begannen, zeigte sich eine Bewegung des Radiometergefäßes entgegen dem Umlaufsinn der Radiometerblättchen. Sobald die Blättchen sich konstant drehten, kehrte das Radiometergefäß in die Ruhelage zurück, sobald sie sich wieder langsamer bewegten, trat ein Ausschlag des Gefäßes im Umlaufsinn der Radiometerblättchen ein. Righi, der eine analoge Untersuchung führte, indem er ein Radiometergefäß mit festgeklemmten Flügeln auf Wasser schwimmen ließ, erhielt auch bei intensivster Bestrahlung keine Bewegung. (Für Lichtdruckmessungen war seine Anordnung natürlich zu unempfindlich.)

* F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **46**, 81, 1918.

** F. Gerlach und W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.

*** P. Lebedew, Ann. d. Phys. **6**, 433, 1901.

**** E. F. Nichols und G. F. Hull, ebenda **12**, 225, 1903.

† A. Golsen, ebenda **73**, 624, 1924.

†† W. Crookes, Phil. Trans. **164**, 501, 1874; **165**, 519, 1875; **166**, 326, 1876; **168**, 243, 1878; **170**, 67, 1880.

††† A. Schuster, ebenda **166**, 715, 1876.

Die Radiometerkräfte gehorchen also dem einfachen Impulssatz der Mechanik, der Lichtdruck dem erweiterten Impulssatz der Elektrodynamik. Bei diesem setzt sich elektromagnetische Bewegungsgröße direkt in mechanische um. Die Radiometererscheinung, welche auf der ungleichmäßigen Erwärmung der Blättchen durch den Lichtstrahl beruht, wurde für den Grenzfall hoher Vakua von Knudsen* berechnet. Für hohe Drucke, d. h. für solche, wo die mittlere freie Weglänge des umgebenden Gases vergleichbar oder kleiner als die Radiometerdimensionen sind, existiert eine Theorie von A. Einstein**, die das Gas als ruhend annimmt, und eine hydrodynamische Theorie, welche das Gas als bewegt annimmt, von Hettner***. Beiden Theorien ist die Auffassung gemeinsam, daß die Radiometerwirkung bei hohen Drucken eine Randwirkung ist. Sicherlich aber hängt die Radiometerkraft von der Oberflächenbeschaffenheit der Flügel ab. Nur wenige Arbeiten erfassen diese Abhängigkeit, auf die Smoluchowski**** hingewiesen hat, quantitativ. Die Theorien von Sterntal† und Sexl†† berücksichtigen die äußere Wärmeleitfähigkeit des Plattenmaterials.

Es sei hier vor allem an die Sterntalsche Arbeit angeknüpft. Sterntal betrachtet den Radiometereffekt als Flächeneffekt und das Gas als ruhend. Er leitet zuerst, von der Boltzmannschen H-Funktion ausgehend, ein verallgemeinertes Maxwellsches Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ab. Er setzt:

$$\int H = \delta \int f(\xi, \eta, \zeta, p_1 \dots p_n)\, d\tau = 0.$$

Hierbei ist $f(\xi, \eta, \zeta, p_1 \dots p_n)$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, deren Geschwindigkeitkomponenten zwischen den Grenzen ξ und $\xi + d\xi$, η und $\eta + d\eta$, ζ und $\zeta + d\zeta$ und deren innere Impulskomponenten zwischen den Grenzen p_i und $p_i + dp_i$ liegen. Für den Fall des stationären Wärmestromes sind folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

a) die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist konstant,
b) die mittlere Energie der Moleküle ist konstant,
c) das Gas ruht,
d) es findet eine Wärmeströmung längs der positiven X-Achse statt (neu).

---

* M. Knudsen, Ann. d. Phys. **31**, 205 und 636; **32**, 805; **33**, 1435; **34**, 593; **35**, 389; **36**, 871.

** A. Einstein, ZS. f. Phys. **27**, 1, 1924.

*** G. Hettner, ebenda S. 12.

**** A. Sterntal, ebenda **39**, 341, 1926.

† Th. Sexl, Ann. d. Phys. **80**, 515, 1926; **81**, 800, 1926.

†† M. v. Smoluchowski, ebenda **35**, 983, 1911.

Zur Berechnung der Geschwindigkeitsverteilung unter den obigen Nebenbedingungen bedient sich **Sterntal** der **Lagrange**schen Multiplikatoren. Unter Berücksichtigung der Wärmeleitungsgleichung und des **Knudsen**schen Akkommodationskoeffizienten findet er:

$$R = c\,.$$

$$S_0 \sqrt{\frac{M}{RT}} \left(\sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{1}{n+1} - \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{n+5} \right) \left| \left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right) (1-\varrho e^{-\beta\delta})(1+e^{-\beta\delta}) + (1-\varrho e^{-\beta\delta}) \left[\frac{\delta}{\lambda_i} (1+e^{-\beta\delta}) - \frac{2}{\lambda_i \beta} (1-e^{-\beta\delta}) \right] \right|$$

$$\frac{2d}{\lambda_a} + \frac{1}{h_1} + \frac{1}{h_2} + \frac{2}{h} + \frac{\delta}{\lambda_i}\,.$$

Dabei bedeutet

h_1 die äußere Wärmeleitfähigkeit der bestrahlten Vorderfläche der Radiometerblättchen,

h_2 die äußere Wärmeleitfähigkeit der unbestrahlten Rückfläche der Radiometerblättchen,

h die äußere Wärmeleitfähigkeit der Gefäßwände,

λ_i die innere Wärmeleitfähigkeit des Flügelmaterials,

λ_a die innere Wärmeleitfähigkeit des umgebenden Gases,

β Absorptionskoeffizient,

δ Blättchendicke,

d Gefäßdurchmesser,

ϱ Reflexionskoeffizient,

S_0 jene Energiemenge, die pro Sekunde durch die Oberfläche der Blättchen eindringt,

$$c = \sum_{k=0}^{\infty} \varrho^{2k} e^{-2k\beta\delta},$$

M Molekulargewicht,

n Zahl der inneren Freiheitsgrade (Eingreifen der Quantentheorie).

Zur Untersuchung der Kraftrichtung betrachten wir den Ausdruck

$$\left(\frac{1}{h_2} - \frac{1}{h_1} \right) (1 - \varrho\, e^{-\beta\delta})\,(1 + \varrho\, e^{-\beta\delta}) + (1 - \varrho\, e^{-\beta\delta}) \left[\frac{\delta}{\lambda_i} (1 + e^{-\beta\delta}) - \frac{1}{\lambda_i \beta}\,(1 - e^{-\beta\delta}) \right].$$

Der zweite Summand ist wesentlich positiv. Es folgt also für $h_1 = h_2$ eine positive Radiometerwirkung. Bei ungleicher äußerer Wärmeleitfähigkeit der Oberflächen muß man beachten, daß die äußere Wärmeleitfähigkeit proportional dem Gasdruck ist. Der erste Summand fällt also um so mehr ins Gewicht, je besser das Vakuum ist. Es ist also zu erwarten, daß bei Bestrahlung der rauheren Seite $h_1 > h_2$ die Radiometerkraft bei hohen Drucken nur unmerklich größer ist als im symmetrischen Fall, bei fallendem Druck den normalen Wert aber zunehmend übersteigt.

Analog soll, wenn die unbestrahlte Fläche eine größere äußere Wärmeleitfähigkeit besitzt, bei gutem Vakuum eine verminderte Radiometerkraft eintreten. Vorausgesetzt ist dabei, daß sich die beiden Seiten des Radiometerblättchens nur durch die äußere Wärmeleitfähigkeit unterscheiden und nicht etwa auch die Lichtabsorption verschieden ist.

Zweifellos unrichtig an der erwähnten Theorie ist die Auffassung des Radiometereffekts als Flächeneffekt, doch gilt dieser Einwand nur für hohe Druckgebiete und nicht für solche Drucke, wo die mittlere freie Weglänge groß gegen die Radiometerdimensionen ist. Die Übergangsleitfähigkeit hängt aber nicht nur vom Plattenmaterial und seiner Oberflächenbeschaffenheit, sondern auch von anhaftenden Gasschichten und Flüssigkeits-(Wasser)-Häuten ab. Die Art und Dicke dieser Schichten steht ihrerseits wieder mit der Art und den Zustandsgrößen der Gase und Dämpfe, mit denen das Plattenmaterial in Berührung gekommen war, in Zusammenhang, so daß die Größe h darum auch bei einheitlichem Plattenmaterial nicht dieselbe ist und mit der Änderung der Oberflächenbeschaffenheit sich meist auch eine Änderung der Absorptionsfähigkeit verbindet. Die vorliegende Arbeit untersucht die Abhängigkeit der Radiometerwirkung von der äußeren Wärmeleitfähigkeit am blanken Metall und überprüft experimentell die Resultate der Sterntalschen Theorie.

II. Apparatur. Eine Wasserstrahlpumpe als Vorpumpe und zwei Hg-Dampfstrahlpumpen dienten zur Erzeugung des Vakuums. Häufig wurde jedoch zur Erzielung eines besseren Vorvakuums eine Ölpumpe verwendet. Zur Trocknung waren reichlich $CaCl_2$-Gefäße und unmittelbar hinter der Vorpumpe ein Gefäß mit P_2O_5 angebracht, welches gleichzeitig als Puffervolumen diente. Die Rohre für das Hochvakuum waren möglichst weit und kurz dimensioniert. Ein Barometerverschluß diente zur Absperrung des Hochvakuums vom Vorvakuum, um einen fettgedichteten Hahn wegen der unvermeidlichen Fettdämpfe zu umgehen. Das Mac Leodsche Manometer war nach einem anderen ähnlichen geeicht. Um sicher zu sein, daß die Druckmessungen nicht durch Spuren von Feuchtigkeit gefälscht werden, wurden diese in verschiedenen Meßbereichen des Manometers — dasselbe hatte drei übereinandergreifende Meßbereiche — kontrolliert. An das Manometer schloß sich knapp vor dem Versuchsgefäß eine Gasfalle zum Ausfrieren von Dämpfen an.

Fig. 1 zeigt eine schematische Skizze der Vakuumapparatur. A ist das Versuchsgefäß, B die Gasfalle, C das Mac Leodsche Manometer. K eine kleine Gasfalle, I sind Trockenvorlagen, D Barometerverschluß.

E großer quecksilbergedichteter Hahn, *G* führt zum Vorvakuum, *H* zur Pumpe, *F* zur Wasserstrahlpumpe.

Fig. 2 zeigt die Gesamtansicht der verwendeten Apparatur.

Nur wenn die Gefäßdimensionen groß gegen die Dimensionen der Radiometerflügel sind, läßt sich die Radiometerkraft rechnerisch ermitteln. Aus diesem Grunde und um die Störungen durch ungleichmäßige Erwärmung der Glaswände nach Möglichkeit zu eliminieren, mußte das Versuchsgefäß relativ sehr groß gewählt werden. Man bediente sich daher als Radiometergefäß einer Glaskugel von 15 cm Durchmesser. Da solche Kugeln

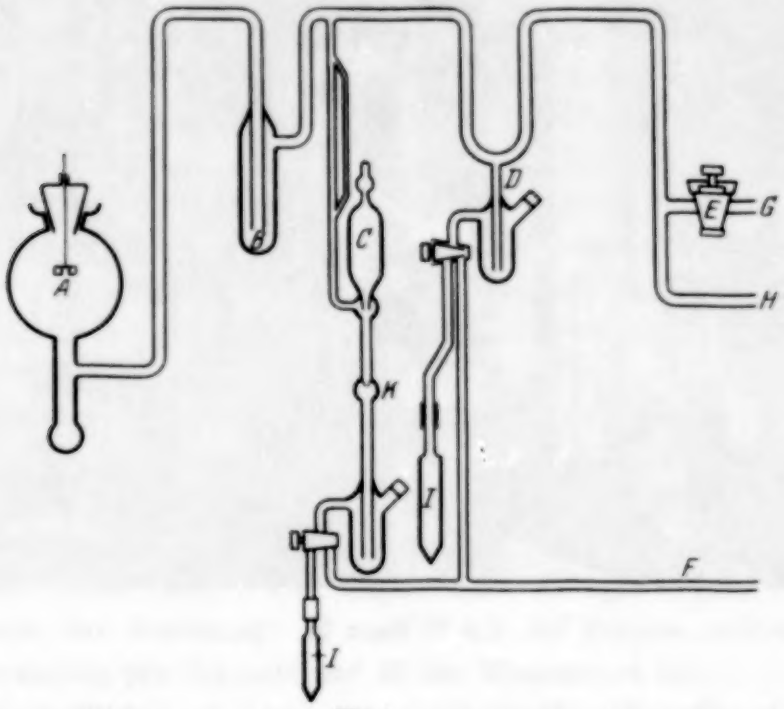


Fig. 1.

wie Linsen wirken und die Lichtstrahlen ablenken, und außerdem das geblasene Glas nicht immer fehlerfrei zu erhalten ist (Blasen usw.), werden gewöhnlich für den Lichtdurchgang Fenster aus planparallelem Glas aufgekittet. Diese sind aber häufig die Quelle von Undichtigkeiten. Aus diesem Grunde wurde von solchen Fenstern für den Hilfsstrahlengang, der zur Spiegelablesung führte, abgesehen und nur ein unumgänglich nötiges Fenster zum Strahleneingang für die Bestrahlung der Radiometerflügel angebracht. Dieses Fenster, eine kreisrunde Scheibe von 3 cm Durchmesser, mußte hochvakuumdicht aufgekittet werden (mit weißem Siegellack). Beim Abdichten dieser Stelle verfloß aber stets der Siegellack, was die optische Einstellung erschwerte.

Fig. 3 zeigt den Schnitt durch das Radiometergefäß. Bei BE dient ein schliffartiger Hohlkonus E zum Einhängen des Radiometers. Ein echter Schliff wurde aus folgendem Grunde nicht verwendet: um die Blättchen einhängen zu können, muß die Öffnung bei B weit sein (etwa 3 cm). So große Schliffe verklemmen sich aber, wenn sie nicht mit einem weichen Fett geschmiert sind, solche Fette haben aber einen hohen Dampfdruck. Bei F war eine Kapillare an den Hohlkonus angeschmolzen, in welcher der Quarzfaden, an welchem das Radiometer hing, hochvakuum-

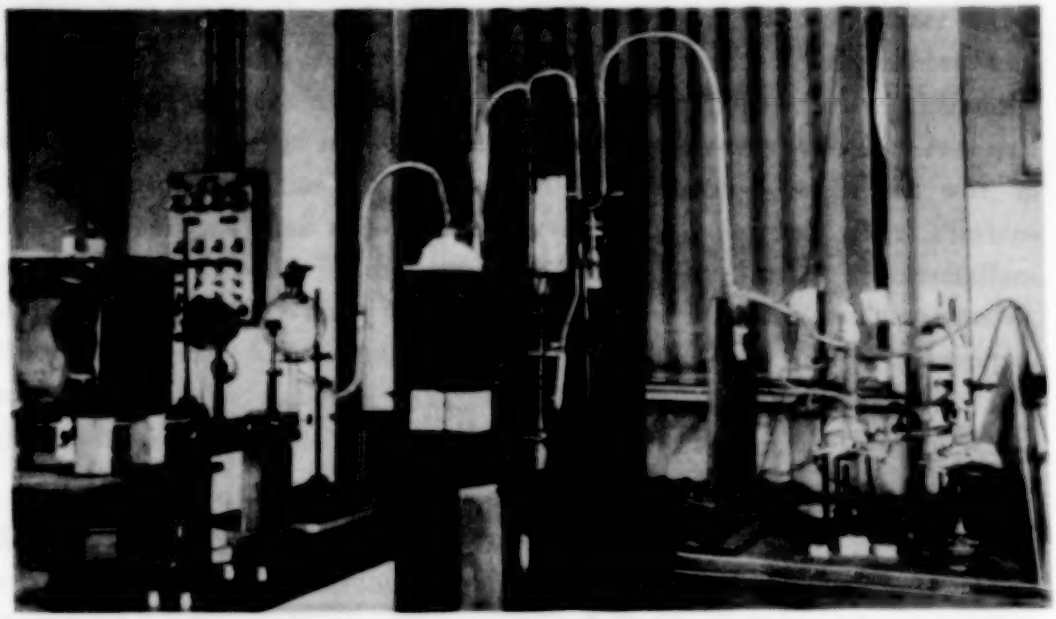


Fig. 2.

dicht mit weißem Siegellack eingekittet war. Der schliffartige Teil BE selbst war nicht eingekittet, sondern hatte nach Art der Hg gedichteten Hähne eine Dichtungsrinne, die mit dem leichter schmelzenden Picein ausgefüllt war, da man mit Rücksicht auf die Kittstelle F nicht zu stark erwärmen durfte und auch die größere Elastizität des Piceins an dieser Stelle sehr notwendig war.

Zur Spiegelablesung beim Radiometer eignet sich am besten eine schwache Lichtquelle, damit deren Radiometerwirkung auf den Spiegel vernachlässigt werden kann. Ihre Brennlinie auf den Auffangsschirm muß möglichst scharf sein. Als solche Strahlungsquelle eignet sich ein 12 Volt-Lämpchen mit langgestrecktem Glühfaden am besten. Der Spiegel war oberhalb der Plättchen mit einer Spur Picein aufgekittet. Die Spiegellablesung war objektiv mit transparenter Skala — Skalenabstand 1,5 m.

Als Radiometer diente eine Drehwaage der üblichen Anordnung*. Die Blättchen waren an einem Glasbalken verklemmt, also frei von jeglichem Kitt angebracht. Um eine konstante Strahlungsquelle zu haben, wurde eine Wolframbogenlampe (7,5 Amp., 55 Volt) verwendet. Da die Lampe mit Akkumulatoren von sehr großer Kapazität betrieben wurde, waren die Schwankungen der Energiequelle äußerst klein. Bei längerer Betriebsdauer (100 bis 200 Stunden) beschlug sich die Lampe jedoch infolge Kathodenzerstäubung, so daß ihre Energie langsam abnahm.

Um Randstörungen zu vermeiden, mußte der bestrahlte Flügel möglichst gleichmäßig erhellt werden; zu diesem Zwecke dienten zwei Projektionslinsen und ein Mikroskopobjektiv von 25 cm Brennweite. Eine elektromagnetisch betriebene Blende war in den Strahlengang eingeschaltet. Der ganze Strahlengang war in einer schwarz bekleideten Schutzhülle eingebaut.

Fig. 3.

Zur Energiemessung diente das von Ramler** angegebene Vakuumkalorimeter. Der Konstruktionsgedanke desselben ist der folgende: Um von der Temperatur der Umgebung unabhängig zu sein, war an Stelle des üblichen Wasserbades das Kalorimeter in ein evakuiertes und versilbertes Gefäß eingebracht. Der Wasserwert desselben war bereits bestimmt***. Der Temperaturanstieg wurde an einem $^1/_{10}{}^0$-Thermometer mit Hilfe eines Fernrohres abgelesen. Die Zimmertemperatur wurde gleichzeitig durch ein zweites Thermometer kontrolliert. Die eingestrahlte Energie ergibt sich unmittelbar aus der Beziehung: $E = TW 4{,}2 \cdot 10^7$ Erg/sec, wobei T der Temperaturanstieg pro Sekunde und W der Wasserwert ist.

III. Vorversuche. Als erster Vorversuch wurden Messungen an einem berußten Al-Radiometer vorgenommen, da bei solchen größte Radiometerwirkung vorhanden ist. Zwei mit Terpentinruß (wegen seiner gleichmäßigen Schwärzung) einseitig bedeckte Blättchen wurden in der oben geschilderten Weise an dem Querbalken der Drehwaage festgeklemmt. Sodann wurde die Abhängigkeit der Radiometerkraft vom Druck gemessen. Diese hatte, wie zu erwarten, ihr Maximum bei einem Luftdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg. Bei einem Druck von $3{,}5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg trat jedoch bei dem ersten Versuchsgang ein merkwürdiger Effekt auf. Die Radiometerkraft, der ursprünglich ein Ausschlag von 8 cm auf der Skale entsprach,

* Z. B.: W. Gerlach und W. Westphal, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 218, 1919.
** J. Ramler, ZS. f. Phys. **31**, 592, 1925.
*** E. Sprechmann, Diss. Wien.

steigerte sich plötzlich auf mehr als das Dreifache, es wurden nämlich 27 cm an der Skale abgelesen. Als Ursache wird die plötzliche Loslösung einer größeren Gasmenge vermutet, welche durch die mit der Bestrahlung verbundene Erwärmung herbeigeführt war. Eine solche Gasokklusion ist bei locker niedergeschlagenem Ruß nicht so unwahrscheinlich. Bei den wenigen Messungen konnte dieser Effekt nicht reproduziert werden. Jedenfalls sieht man schon hier, daß die Gasschichten und Entgasung bei der Untersuchung der Radiometererscheinungen eine wichtige Rolle spielen.

Sodann wurden die Versuche von J. Bleibaum* wiederholt. Bleibaum bestrahlt schmale Streifen an berußten Radiometerflügeln aus Aluminiumblech und bestätigt damit die Theorie von A. Einstein**. An unserer Anordnung wurde im wesentlichen dasselbe gefunden, jedoch traten keine negativen Effekte auf, was aber nicht von Belang ist, sondern nur mit der Dimensionierung der Anordnung zusammenhängt.

Radiometermessungen an blanken Metallen ergaben keinerlei Ausschläge, weil hier die Radiometerkräfte, wie auch Golsen***, Bleibaum* und Lebedew**** angegeben haben, außerordentlich klein sind. Doch täuschen kleine, kaum vermeidbare Krümmungen infolge von Luftströmungen bereits einen Radiometereffekt vor. Da die Radiometerkraft der Temperaturdifferenz zwischen bestrahlter und unbestrahlter Fläche proportional ist, muß diese Differenz möglichst groß gemacht werden. Die Wahl eines schlechten Wärmeleiters (Nickelin) allein genügte nicht, um eine deutliche Radiometerwirkung zu erzielen. Aus diesem Grunde wurde für den Flügel eine solche Form gewählt (siehe Fig. 2), daß die bestrahlte und die unbestrahlte Fläche desselben derart zusammenhängen, daß man aus einem doppelt so groß dimensionierten Blech durch Umbiegen zwei parallel zueinander stehende Blättchen erhält; die Vorder- und Rückfläche somit bloß durch die eine Umbiegungsstelle miteinander wärmeleitend verbunden sind. Durch diese besondere Anordnung von Vorder- und Rückfläche findet also der Wärmefluß nicht senkrecht zur Platte, wie sonst üblich, sondern parallel zu dieser statt. Der Wärmewiderstand ist dabei natürlich viel größer, wodurch die gewünschte große Temperaturdifferenz erzielt wird. Die Konstanten der Anlage waren die folgenden. Die Radiometerfläche war ein Quadrat von 1 cm² Flächeninhalt. Die Wärmeleitfähigkeit des

Fig. 4.

* J. Bleibaum, Diss.
** A. Einstein, l. c.
*** A. Golsen, Ann. d. Phys. **73**, 624, 1924.
**** P. Lebedew, ebenda **6**, 433, 1901.

Nickelin (46 % Ni, 54 % Cu) beträgt 0,0484 cal . $cm^1/grad^{-1}/sec^{-1}$. Die Dicke des Blättchens betrug 0,18 mm, die Direktionskraft der Drehwaage 0,37 Dyn cm. Der Waagebalken hat eine Länge von 3 cm. Auf diese Art gelang es, einen starken Radiometereffekt zu erzielen, gegen den etwaige Störungen verschwindend klein waren. Die vordere und hintere Flügelfläche waren zu diesem Zweck sehr sorgfältig eben und parallel gemacht, so daß bloß die Temperaturdifferenz zwischen diesen beiden Flächen vergrößert wurde, während die Umbiegung oben nur eine unbedeutende Korrektur ausmachen dürfte.

Um eine gute Reproduzierbarkeit der Radiometerkurven zu erreichen, ist es notwendig, sich von Gaseffekten zu befreien, welche sich der Radiometerwirkung als eigene physikalische Sekundärerscheinungen überlagern. In Hinsicht darauf ist besonders auf gute Entgasung der Apparatur zu achten. Die Entgasung wurde nicht, wie früher einmal üblich, durch Erwärmen vorgenommen, sondern zweckmäßiger nach der von M. A. Schirmann* angegebenen Methode der sogenannten elektrodenlosen Entgasung. Es werden dabei zwei Außenelektroden aus Stanniolpapier in der erforderlichen Entfernung voneinander an den Glaswänden der Apparatur angebracht. Sodann läßt man eine hochgespannte und hochfrequente Entgasung hindurchgehen, was bei entsprechendem Vakuum bzw. bei Vorhandensein der Hg-Dampfspannung von etwa 0,001 mm Hg bei Zimmertemperatur unschwer gelingt. Stärke und Dauer der Entladung richten sich nach dem verlangten Entgasungsgrad. Es werden dabei zuerst größere Gasmengen abgegeben, offenbar die Schichten, welche unmittelbar an der Oberfläche sitzen; dann erhält man durch längere Zeit ziemlich konstant abgegebene Gasmengen, die nur langsam abnehmen. Die Funkenlänge der zur Entladungsspannung parallel geschalteten Funkenstrecke betrug 23,4 mm. Nach der Entgasung wurde hoch evakuiert (10^{-5} mm Hg) und untersucht, ob im abgesperrten Raum noch eine merkliche Gasabgabe stattfand. Da eine Verschlechterung des Vakuums durch spontane Gasabgabe nur unmerklich stattfand, konnte die Apparatur für den vorgehabten Zweck als hinreichend entgast angesehen werden. Aus der Farbe der Entladungserscheinung kann man auch auf die Abwesenheit von Dämpfen (Wasser) schließen. Bei wasserfreier Apparatur sieht man nur die blauen Linien des Hg-Dampfes. Sind jedoch nur Spuren von Wasser in der Apparatur vorhanden, so nimmt die blaue Leuchterscheinung eine weißliche Farbe an. Dieses Merkmal ist sehr empfindlich, wie alle

* M. A. Schirmann, Phys. ZS. **25**, 633, 1924; **27**, 660, 1926.

spektroskopischen Nachweise. Die Apparatur wurde vor Einhängen des Radiometers entgast. Beim kurzdauernden Öffnen der entgasten Apparatur gegen Atmosphäre zwecks Einhängen der Radiometerflügel lagern sich frische Gasschichten nur mehr oberflächlich an und können in kurzer Zeit mit Hilfe der oben geschilderten Entgasungsmethode wieder entfernt werden. Dann wurde die Radiometerkraft in Abhängigkeit vom Druck bestimmt.

IV. Versuchsgang. Die Versuche wurden in folgender Weise durchgeführt. Sobald ein gewünschter Gasdruck erreicht war, wurde bei

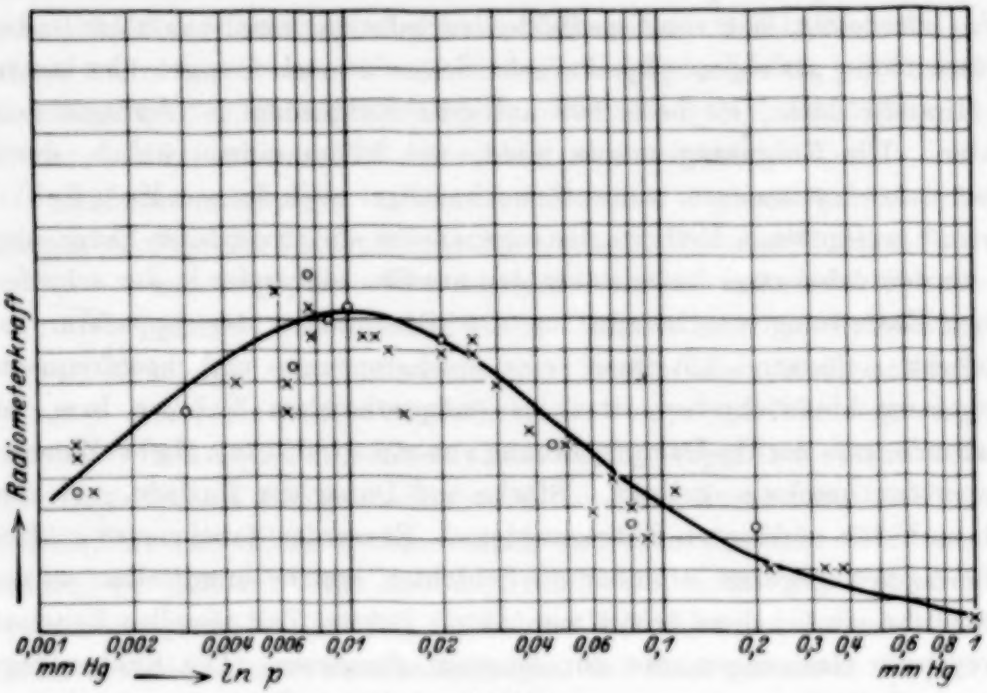


Fig. 5.

geschlossenem Barometerverschluß der Druck genau abgelesen. Erst sobald der Lichtzeiger der Spiegelablesung auf der Skale ruhig stand, wurde die elektromagnetisch betriebene Blende geöffnet. Die Ruhestellung des bestrahlten Radiometers wurde wegen der geringen Dämpfung aus drei Schwingungen berechnet. Die gefundenen Werte sind aus den folgenden Kurven zu entnehmen.

Zu diesen ist zu bemerken: Die Abszisse ist gleich dem Logarithmus des Druckes, die Ordinate ist gleich der Radiometerkraft in willkürlichem Maßstab.

Diese Kurve zeigt die Radiometerkraft bei beiderseits glatten Blättchen.

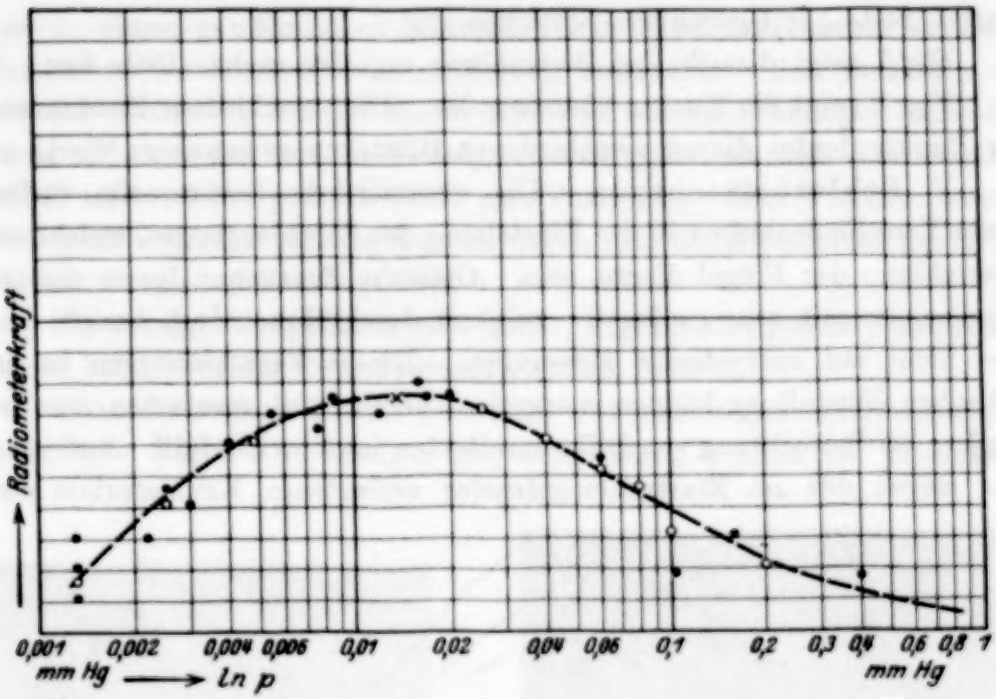

Radiometerkraft
0,001
0,002
0,004
0,006
0,01
0,02
0,04
0,06
0,1
0,2
0,3
0,4
0,6
0,8
1
mm Hg
ln p
mm Hg

Fig. 6.

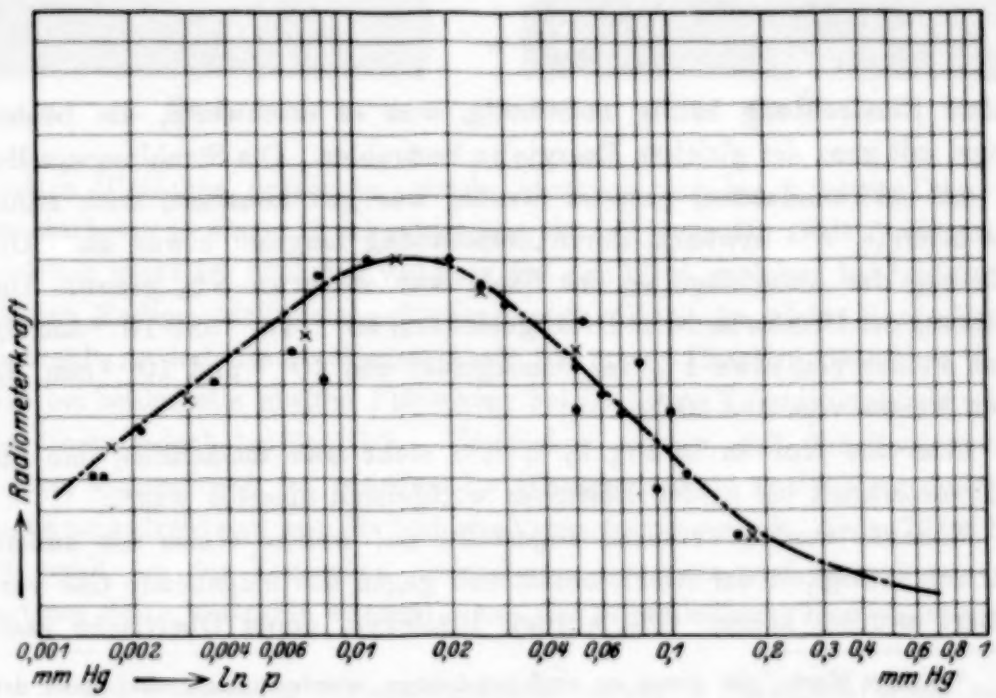

Radiometerkraft
0,001
0,002
0,004
0,006
0,01
0,02
0,04
0,06
0,1
0,2
0,3
0,4
0,6
0,8
1
mm Hg
ln p
mm Hg

Fig. 7.

Fig. 6 zeigt die Radiometerkraft bei einseitig geätzten, von der glatten Seite her bestrahlten Blättchen.

Fig. 7 zeigt dieselbe bei Bestrahlung von der rauhen Seite her.

Fig. 8 zeigt die Kurven übereinander. Die verschiedene Bezeichnung der Punkte deutet die an verschiedenen Blättchen gewonnenen Werte an.

V. Fehlerbetrachtung. Die wesentlichste Fehlerquelle dürften kleine Verschiedenheiten in der Einstellung des Strahlenganges, welche zur Bestrahlung der Flügel diente, sein. Optische Messungen lassen sich im allgemeinen mit sehr großer Genauigkeit durchführen, doch bezieht sich dies nicht auf energetische Messungen. Kleine Verschiebungen in der optischen Einstellung können energetisch bereits viel ausmachen, was besonders bei Betrachtung von Differenzeffekten ins Gewicht fällt. Außerdem war wegen des am Einstrahlungsfenster verlaufenen Kittmaterials eine

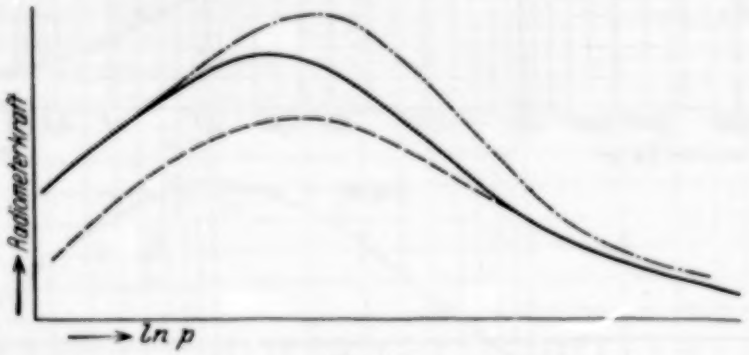


Fig. 8.

schiefe Einstrahlung häufig notwendig, was es erschwerte, die beiden Flügel mit ganz der gleichen Energie zu bestrahlen. Die Strahlungsquelle, die mit Akkumulatoren gespeist wurde, war gut konstant, doch nahm ihre Energie, wie erwähnt, durch Zerstäubung langsam etwas ab. Die Ablesung der Ausschläge an der Skale war auf etwa 5 % genau. Die Ablesung der Drucke hatte im Druckgebiet von 10^{-1}, 10^{-3} und 10^{-4} mm Hg einen Fehler von etwa 1 % im Druckgebiet von 10^{-2} und 10^{-5} mm Hg einen Fehler von 5 — 10 %.

Aus den Kurven in Fig. 5, 6, 7, 8 sieht man tatsächlich, daß die Radiometerkraft bei beiden Blättchen weitgehend dieselbe war*.

Sodann wurden Versuche angestellt, auf welche Weise die äußere Wärmeleitfähigkeit der Nickelinblättchen gegen das umgebende Gas vergrößert werden könne. Es wurden Blättchen, deren Oberfläche nach

* Einige Werte, die etwas zu groß erscheinen, wurden unmittelbar nach der Aufladung der großen Akkumulatorenbatterien, mit der die Wolframbogenlampe betrieben wurde, aufgenommen, und dies erklärt ihren größeren Wert.

verschiedenen, im folgenden näher zu erörternden Arten behandelt worden war, in einem gewöhnlichen Mikroskop mit einem Zeissschen Vertikalilluminator bei 300facher Vergrößerung untersucht. Am rauhesten erschienen Blättchen, welche zuerst mit sehr feinem Schmirgel behandelt waren und dann mit verdünnter Salpetersänre geätzt wurden. Die Kristallränder traten dabei ganz deutlich zum Vorschein. Jene Flächen, welche nicht geätzt werden sollten, wurden durch eine Paraffinschicht geschützt und mit Rouge auf Leder poliert.

Fig. 9 zeigt eine polierte, also glatte, Fig. 10 eine geätzte, also rauhe Fläche bei 300facher Vergrößerung, Apertur 0,65*.

Wird die rauhere Fläche bestrahlt, so überschreitet die Radiometerkraft, wie Kurve Fig. 6 zeigt, denjenigen Wert, welcher bei beiderseits

Fig. 9.

Fig. 10.

glatten Blättchen gewonnen wurde, merklich nur bei höheren Drucken, am stärksten in einem Druckgebiet von etwa $^1/_{100}$ mm Hg. Die Radiometerwirkung sinkt im höchsten Vakuum auf den Wert, welcher bei beiderseits glatten Radiometerflügeln gefunden wurde. Wird die glatte Vorderfläche bestrahlt, so hat die Radiometerkraft bei hohen Drucken denselben Wert wie bei beiderseits glatten Blättchen; bei höchstem Vakuum unterschreitet sie diesen jedoch beträchtlich. Um sicher zu sein, daß das Radiometersystem symmetrisch ist, wurden die Blättchen nach Ausführung der Versuche umgedreht und nun die früheren Versuche wiederholt. Jedes Blättchen ist somit bei den Versuchen einmal von der einen und einmal von der anderen Seite bestrahlt worden. Aus der verschiedenen Bezeichnung der

* Die beiliegenden Mikrophotographien wurden in freundlicher Weise durch Herrn F. Waldstein an Nickelinblättchen ausgeführt, welche in oben geschilderter Weise behandelt worden waren.

Punkte bei den obenstehenden Figuren kann man die Übereinstimmung dieser beiden Messungsreihen entnehmen.

Bei Betrachtung der Kurven ist folgendes zu beachten: Da die Radiometerwirkung bei niedrigen Drucken (10^{-3} mm Hg) sehr klein ist, können in diesem Druckgebiet Differenzmessungen nicht mehr mit der nötigen Genauigkeit vorgenommen werden. Aus diesem Grunde war es nicht nötig, zu höheren Vakuis (unter 10^{-3} mm Hg) überzugehen, so daß man vom Ausfrieren der Hg-Dämpfe absehen konnte. In den Kurven ist der am Mac Leodschen Manometer abgelesene Druck der permanenten Gase vermehrt um die Hg-Dampftension ($1{,}3 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) bei Raumtemperatur eingetragen. Selbstverständlich ist dies nur dann gestattet, wenn man sich überzeugt hat, daß die Apparatur völlig frei von anderen Dämpfen (z. B. Wasserdampf) ist. Der Dampfdruck der Kitte bei Raumtemperatur ist um einige Größenordnungen kleiner und kann daher vernachlässigt werden.

VI. Resultate und Diskussionen. Bei Betrachtung der Radiometerkurven fällt zuerst der Unterschied der Radiometerwirkung ins Auge, welcher sich ergibt, wenn das eine Mal die rauhe, das andere Mal die glatte Seite des Flügels bestrahlt wird. Der Sinn der Abweichung der Radiometerkräfte bei an der Vorderfläche bzw. an der Rückfläche geätzten Flügeln von der bei beiderseits glatten ungeätzten, also symmetrischen Flügeln ist immer der, welchen wir nach der Sterntalschen Theorie erwarten würden. Es tritt nämlich, wenn die rauhe Vorderfläche bestrahlt wird, eine Vergrößerung der Radiometerwirkung ein, bei Bestrahlung der glatten Seite eine Verkleinerung derselben. Die Druckabhängigkeit dieser durch die ungleiche Oberflächenbeschaffenheit der bestrahlten Vorder- und der unbestrahlten Rückfläche jeweils bedingten Abweichung ist in diesen beiden Fällen eine völlig verschiedene. Die Abweichung nimmt in dem Falle, wo die glatte Fläche bestrahlt wird, mit abnehmendem Druck, d. h. bei abnehmender äußerer Wärmeleitfähigkeit, dem absoluten Werte nach zu und hat bei Drucken über $^1/_{10}$ mm Hg einen von Null wenig verschiedenen Wert. Bei Bestrahlung der rauhen Seite hat die Abweichung etwa bei $^1/_{100}$ mm Hg einen Maximalwert, nimmt dann bei fallendem Druck ab und geht im Druckgebiet von $^1/_{1000}$ mm Hg gegen Null.

Fig. 6 läßt sich also ohne weiteres durch die Theorie von Sterntal erklären, wenn man annimmt, daß sich die beiden Oberflächen der Flügel bloß durch ihre äußere Wärmeleitfähigkeit unterscheiden und daß diese dem Druck proportional ist. Fig. 7 zeigt ein obigen Voraussetzungen direkt widersprechendes Verhalten. Auch wenn man von der Sterntalschen Theorie absieht, läßt sie sich durch die oben formulierten einfachen

Annahmen der mathematischen Radiometertheorie kaum erklären. Die Übergangsleitfähigkeit ist dem Druck proportional, so daß wir statt von der Proportionalität dem Druck gegenüber auch von einer solchen gegenüber der äußeren Wärmeleitfähigkeit sprechen können. Wir können daher die Kurven auch so beschreiben, daß wir bei Betrachtungen über Proportionen den Druck durch die Übergangsleitfähigkeit ersetzen.

Die Abweichung der Radiometerkraft von dem bei beiderseits glatten Blättchen gefundenen Wert bei Fig. 6 ist einer negativen Potenz der äußeren Wärmeleitfähigkeit oder einer Reihe aus solchen proportional, d. h. ihr Wert nimmt ab, wenn h wächst.

Bei Fig. 7 ist die Abweichung eher von einer positiven Potenz von h abhängig, d. h. mit wachsendem h nimmt auch die Abweichung zu.

Da also die einfachen Annahmen der mathematischen Radiometertheorie kaum mit den Tatsachen in Einklang zu bringen sind, so müssen wir ihre Erklärung in solchen Erscheinungen suchen, die von dieser Theorie nicht erfaßt werden. Dies sind in erster Linie Gasschichten und eventuelle Flüssigkeitshäute, in zweiter Linie kommen Änderungen des Absorptionskoeffizienten in Betracht. Es ist nicht das erstemal, daß man zur Erklärung gaskinetischer Erscheinungen solche durch Okklusion bzw. Adsorption angelagerte Gasschichten einführen muß, wenn man die bei höchstem Vakuum gefundenen gaskinetischen Gesetzmäßigkeiten auf das Druckgebiet von 10^{-2} mm Hg ausdehnen will. Als Gaede* die Knudsensche Theorie über Strömung von Gasen durch Rohre auf die höheren Drucke (10^{-2} mm Hg) ausdehnen wollte, mußte er zuerst solche Gasschichten rechnerisch berücksichtigen. Derartige Schichten haften unter gewöhnlichen Verhältnissen an allen Metallen und Glasflächen. Auf irgendwie gereinigten Oberflächen (geätzt, geschmirgelt, poliert usw.) haben wir besonders regelmäßige Gasanlagerungen zu erwarten. Im vorliegenden Falle konnte sich an die polierte Radiometerfläche weniger Gas durch Adsorption und Okklusion anlagern, als an die von zahlreichen Furchen durchzogene geätzte Fläche. Solche Gasanlagerungen beeinflussen die gaskinetischen Gesetzmäßigkeiten am stärksten im Druckgebiet von 10^{-2} mm Hg, weil dort diese Schichten bereits stark entwickelt sind, eine rein hydrodynamische Betrachtungsweise aber noch nicht am Platze ist. Von den Gasmolekülen aus dem freien Gas, welche auf die Gasschicht treffen, verbleibt ein Teil infolge der großen Zahl von Zusammenstößen in dieser Schicht; der andere Teil wird bereits nach einer geringeren Zahl

* W. Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 289, 1913.

von Zusammenstößen mit den Molekülen der Schicht wieder reflektiert. Die Schicht hat dieselbe oder nahezu dieselbe Temperatur wie die Blättchen selbst. Bei den Zusammenstößen mit den Molekülen der Schicht nehmen die eingedrungenen Gasmoleküle Geschwindigkeiten an, welche der Temperatur der Blättchen selbst entsprechen. Andererseits muß im stationären Falle die Zahl der die Gasschicht verlassenden Moleküle der Zahl der auftreffenden gleich sein. Es muß also für jedes Molekül, das in der Schicht stecken bleibt, ein Molekül aus dieser ins freie Gas austreten. Nun bedeutet dies nichts anderes, als daß der Akkommodationskoeffizient einen Wert nahe 1 hat. Wir gehen nun von der Annahme aus, daß beim Auftreffen der Gasmolekeln auf eine feste Wand ein Energieaustausch zwischen den Molekülen des Gases und denen der festen Wand stattfindet. Die Gasmoleküle werden dann bei einer Temperatur T_1 reflektiert, die im allgemeinen sowohl von der ihrer Geschwindigkeit vor dem Auftreffen entsprechenden Temperatur als auch von Temperatur und Oberflächenbeschaffenheit der Wand abhängig ist. Bedeutet T die mittlere Temperatur der auffallenden Molekelgruppe, T_w die Temperatur der Wand, so ist $T_1 - T = \gamma (T_w - T)$.

Baule* gibt eine molekulartheoretische Deutung dieser Konstanten, indem man sich die Reflexion der Moleküle so vorstellt, daß ein Bruchteil von ihnen nach einmaligem, der Rest nach mehrmaligem Zusammenstoß mit den Wandmolekülen reflektiert wird. Baules Bild auf unseren Fall angewendet, zeigt das Anwachsen des Akkommodationskoeffizienten durch die Gasschicht, indem bei Vorhandensein einer solchen der größte Teil der auftreffenden Gasmolekeln eine so große Zahl von Zusammenstößen mit den Schicht- bzw. Wandmolekeln erleidet, daß ihre Austrittstemperatur nahezu der Wandtemperatur gleich wird ($\gamma = 1$).

Die Geschwindigkeit der austretenden Molekeln ist also nur durch die Temperatur der Schicht bestimmt und von der Geschwindigkeit der einfallenden Molekeln unabhängig. Nun ist der Wärmefluß dem Akkommodationskoeffizienten proportional und die Radiometerwirkung wieder dem Wärmefluß. Wir sehen also, daß dort, wo die Gasschicht auf dem erwärmten Flügel am stärksten ausgebildet ist, die Radiometerwirkung eine besondere Steigerung erfahren muß. Auf der unbestrahlten rauhen, kalten Rückfläche spielt die Gasschicht für die Radiometerwirkung keine Rolle, da der Flügel infolge seiner Konstruktion — es hängen nämlich die beiden Flächen bloß durch die dünne Umbiegungsstelle zusammen —

* B. Baule, Ann. d. Phys. **44**, 145, 1914.

an der kalten Rückfläche nahezu die gleiche Temperatur hat wie das umgebende Gas, faßt unbeeinflußt von der Temperatur der bestrahlten Vorderfläche. Da man aber, zu höchstem Vakuum fortschreitend, durch Bestrahlung, d. h. durch Erwärmung unter Evakuieren die Gasschicht (bzw. Wasserhaut) entfernt, wird dort der Unterschied des Akkommodationskoeffizienten zwischen gerauhter Vorderseite und glatter Rückseite geringer. Ist die gerauhte Fläche unbestrahlt, so wird sie, da sie ja nicht erwärmt wird, trotz ihrer stärkeren Gasschicht durch bloßes Evakuieren nicht entgast. Aus diesem Grunde ändert sich auch der Akkommodationskoeffizient bei Verbesserung des Vakuums nicht; in diesem Falle zeigen die Radiometerkurven das von der Theorie geforderte Verhalten.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Radiometerkurven, welche bei rauher, unbestrahlter Rückseite aufgenommen wurden, qualitativ eine Übereinstimmung mit der Sterntalschen Theorie zeigen. Bei rauher, bestrahlter Vorderfläche waren — allerdings sehr plausible — Hilfsannahmen über das Verhalten von Gasschichten nötig, um Theorie und Experiment in Einklang zu bringen.

VII. Zusammenfassung. 1. Diese Arbeit berücksichtigt zum erstenmal in systematischer Weise den Einfluß von Gasschichten auf die Radiometerkräfte und wendet die bisher außer acht gelassene Entgasung auf die Untersuchung derselben an.

2. Es werden die Radiometerkräfte an blankem Metall in Abhängigkeit von der äußeren Wärmeleitfähigkeit gemessen, wobei diese durch Korrodierung mechanisch vorbehandelter Oberflächen des Blättchenmaterials geändert wurde.

3. a) Wenn die unbestrahlte Seite des Radiometerblättchens eine größere Übergangsleitfähigkeit besitzt als die bestrahlte, nimmt die Abweichung der Radiometerwirkung von jener bei beiderseits glatten Blättchen mit fallendem Druck zu.

b) Im entgegengesetzten Falle großer Übergangsleitfähigkeit der bestrahlten Radiometerfläche zeigt diese Abweichung ein Maximum im Druckgebiet von 10^{-2} mm Hg und ist bei höheren Drucken stets größer als bei niedrigen.

4. Der Fall a) erklärt sich ohne weiteres durch die Radiometertheorie von Sterntal. Zur Erklärung des Falles b) mußten Hilfsannahmen über die Wirkung von Gasschichten dem Radiometerflügel eingeführt werden.

Wien, III. Physikal. Institut der Universität, Dezember 1929.

Die statische Durchschlagsfeldstärke bei Plattenelektroden.

Von W. Rogowski in Aachen.

(Eingegangen am 9. Februar 1930.)

Es wird die Schumannsche Entladebedingung hergeleitet unter der Voraussetzung, daß Raumladung für den Durchschlag maßgebend ist.

Wir nehmen an, es ionisieren unmittelbar unterhalb der Durchschlagsspannung nur die Elektronen (nicht zu kleine Elektrodenabstände; Atmosphärendruck). Wir schließen in diesem Bereich im Gegensatz zur Townsendschen Theorie die Ionisierung durch positive Ionen gänzlich aus. Als Ersatz für die Ionisierung positiver Ionen führen wir versuchsweise die Wirkung der Raumladung ein, die das Feld verzerrt und bei konstanter Spannung steigernd auf die reine Elektronenlawine wirken muß. Bei kleinen Elektronenströmen (niedrige Feldstärke) werden Elektronenstrom und Raumladung sich zwar gegenseitig hochtreiben, aber dieses Spiel nähert sich verhältnismäßig bald einem stationären Grenzwert. Übersteigt der erste Elektronenstrom aber einen gewissen Wert, so kommt das Spiel nicht mehr zur Ruhe. Elektronenstrom und Raumladung treiben sich immer weiter gegenseitig hoch (Durchschlag)*.

Der Ionisierungsherd, der anfänglich hauptsächlich an der Anode liegt, verlegt sich nach und nach bei der Heraufschaukelung in die Nähe der Kathode.

Die formelmäßige Behandlung dieser Vorstellung führt auf folgendes: Der Elektrodenabstand sei d, die Durchschlagsfeldstärke $\mathfrak{E}_0$, die Durchschlagsspannung $\mathfrak{E}_0 d$. Die Elektrizitätsmenge/cm² auf einer Elektrode hat alsdann den Wert $Q_e = \mathfrak{E}_0 \frac{1}{4\pi}$. Wir führen nun eine Stapelzeit τ ein, innerhalb der positive Raumladung in dem Raum zwischen den Elektroden aufgespeichert wird. Diese Zeit sei identisch mit derjenigen Zeitspanne, die ein positives Ion braucht, um von der Anode zur Kathode zu gelangen**. Nach Ablauf der Stapelzeit wird positive Raumladung an der Kathode abgeführt.

$$\tau = \text{const.} \frac{d}{\sqrt{\mathfrak{E}_0}}.$$

---

* W. Rogowski, Arch. f. Elektrotechn. **16**, 496, 1926. Man vgl. auch die Aufsätze: A. v. Hippel und J. Frank, ZS. f. Phys. **57**, 696, 1929; W. O. Schumann, ZS. f. techn. Phys. **11**, 58, 1930.

** W. Rogowski, a. a. O.

N_0 bedeutet den lichtelektrisch ausgelösten Sättigungsstrom, α_0 den Ionisierungskoeffizienten der Elektronen bei der Feldstärke $\mathfrak{E}_0$ (α_0 gleich Funktion von $\mathfrak{E}_0$). Es beträgt dann die in der Stapelzeit zugeführte positive Raumladung $Q_R = N_0 e^{\alpha_0 d} \tau$. Strenggenommen muß auch die Verteilung der Raumladung berücksichtigt werden. Doch genügt in erster Näherung allein die Berücksichtigung ihrer Größe. Wir verlangen nun für den Durchschlag, daß das Verhältnis der Raumladung Q_R zur Elektrodenladung Q_e einen gewissen Wert habe*:

$$\frac{Q_R}{Q_e} = k \quad (k = \text{const}).$$

Denn offensichtlich kann die gegenseitige Heraufschauklung nur dann stattfinden, wenn die Raumladung prozentisch zur Elektrodenladung in Betracht kommt. Wir erhalten als Durchschlagsbedingung

$$N_0 e^{\alpha_0 d} \tau = \frac{\mathfrak{E}_0}{4\pi} \cdot k \quad \text{oder} \quad e^{\alpha_0 d} = \frac{\mathfrak{E}_0^2 k'}{N_0 d}. \tag{1}$$

Diese Gleichung ist eine transzendente Bestimmungsgleichung für $\mathfrak{E}_0$. Trotzdem $\mathfrak{E}_0$, N_0, d sich ändern, kann man doch wegen des fabelhaften Anstiegs** von $e^{\alpha_0 d}$ mit $\mathfrak{E}_0$ in erster Näherung schreiben

$$e^{\alpha_0 d} = \text{const}$$

oder es folgt als Durchschlagsbedingung

$$\alpha_0 d = \text{const}. \tag{2}$$

Zu d gehöre aus der Näherungsgleichung (2) der Wert $\mathfrak{E}_1$, aus der genaueren Gleichung (1) der Wert $\mathfrak{E}_0$. Selbst dann, wenn die rechte Seite von (1) um den Faktor 1000 von der Konstanten in (2) abweicht, unterscheiden sich $\mathfrak{E}_0$ und $\mathfrak{E}_1$ in der Umgebung von $d = 1$ cm nur um etwa 4%. Dies liegt an der starken Abhängigkeit von $e^{\alpha_0 d}$ mit $\mathfrak{E}_0$. (2) ist die Schumannsche Entladebedingung, die aus der Townsendschen Theorie hergeleitet worden ist. Im Grunde genommen sagt sie aus, daß der reine elektronische Vorstrom für die Entladung eine gewisse Größe haben muß.

Ob das ganze Durchschlagsphänomen, namentlich der bei Atmosphärendruck ganz plötzliche Zusammenbruch der Spannung durch diese Betrachtung allein geklärt werden kann, ist fraglich. Vermutlich beginnt die Instabilität zunächst mit dem gegenseitigen Emportreiben von Raumladung

---

* Man vgl. M. Paavola, Arch. f. Elektrotechn. **22**, 443, 1929. Man wird hiernach k zu etwa $^1/_{100}$ schätzen können.

** M. Paavola, a. a. O.

und Elektronenstrom. Später tritt, da die Feldstärke infolge der Raumladung lokal wächst, Austreibung von Elektronen aus der Kathode und bei hohen Feldern Stoßionisierung positiver Ionen hinzu. Möglicherweise hängt aber der eigentliche steile, mit starker Stromzunahme verbundene Zusammenbruch der Spannung damit zusammen, daß positive Ionen und Elektronen bei den nach und nach entstehenden hohen Feldern eine Anregung hervorbringen, die die durchschnittliche Ionisierungsspannung des Gases herabsetzt. Wir beobachten bei allen Durchschlägen Leuchterscheinungen und haben daher unmittelbar vorher starke Anregung. Es wird zu prüfen sein, ob diese Anregung ein nebensächlicher oder wesentlicher Trabant des Durchschlags ist*.

Die Herleitung unserer Entladebedingung zeigt:

1. Nur in erster Näherung ist die Durchschlagsfeldstärke von der Bestrahlung unabhängig.

2. Nur in erster Näherung gilt das Paschensche Gesetz.

In zweiter Näherung können beide Aussagen streng nicht mehr aufrechterhalten werden.

Bei Stoßspannungen muß man annehmen, daß ein einziges Elektron den Durchschlag herbeiführt, und daß der Stoßdurchschlag nicht mehr bei statischen Funkenspannungen erfolgt, sondern bei etwas höheren Spannungen. Daß dies tatsächlich im Gegensatz zu bisherigen Ergebnissen der Fall ist, zeigen Versuche von Viehmann im Aachener Institut, über die demnächst berichtet wird. Bereits von Stoßdauern von 10^{-3} sec an mißt man leichte Überspannungen. Das einzelne Elektron erzeugt bei Überspannungen in der Nähe der Anode größere Feldstärken, so daß die positiven Ionen auf einigen freien Weglängen anregen, ionisieren und hierdurch für die nötigen nachrückenden Elektronenlawinen sorgen können, wobei diese bereits ein Gas mit herabgesetzter Ionisierungsspannung durchlaufen.

Die Übertragung vorliegender Grundgedanken auf flüssige und feste Körper ist im Archiv für Elektrotechnik **23**, 569, 1930 (eingereicht bereits im September 1929) durchgeführt.

Es ist nicht uninteressant, alle bisher bekanntgewordenen Entladebedingungen miteinander zu vergleichen.

Daß die Townsendsche, die Schumannsche und die vorliegende miteinander übereinstimmen, ist eben gezeigt worden. Nun setzt Toepler**

* Merkwürdigerweise ergibt sich die Schumannsche Entladebedingung auch dann, wenn man in der Anregung das Entscheidende für den Durchschlag sieht.

** M. Toepler, Archiv f. Electrot. **10**, 163, 1921.

für den Umschlag eines Leuchtfadens in einen Ladungskanal an, die durchgeflossene Elektrizitätsmenge müsse etwa eine statische Einheit (also größenordnungsmäßig 10^9 Elektronen) betragen. Bei unserer Betrachtung ergeben sich in Anlehnung an Paavolas Messungen etwa 10^8 Elektronen/cm^2. Da Toeplers Angabe nur den Charakter einer sehr groben Schätzung hat, so möchten wir hier grundsätzlich die gleiche Entladebedingung sehen. Aus den Aachener kathodenoszillographischen Aufnahmen ist zu entnehmen, daß nach Durchtritt von etwa 10^{12} Elektronen bereits die Bogencharakteristik da ist.

Joffe* setzt für feste Isolatoren und sehr kleine Dicken an, der Ionisierungsvorstrom müsse eine gewisse Stärke haben. Dies ist direkt unsere vorliegende Entladebedingung.

Für größere Dicken fester Isolatoren wird bei Joffe** die Erreichung einer bestimmten Feldstärke gefordert. Nun verlangen größere Dicken nach unserer Entladebedingung ein Absinken von $\mathfrak{E}_0$. Wir brauchen nur noch anzunehmen, daß unterhalb einer gewissen Feldstärke die Lawinenbildung ganz aufhört (Schwellenwert der Feldstärke für Lawinenbildung)***. Dann führt (feste Körper für den Durchschlag als Gase hohen Druckes aufgefaßt) von gewissen Dicken unsere Entladebedingung von selbst auf eine konstante Feldstärke, die mit dem Schwellenwert identisch ist. Es fließen daher alle bisher bekanntgewordenen Entladebedingungen aus derselben Quelle.

Wir geben in der Schumannschen Entladebedingung (2) der Konstanten auf der rechten Seite den Wert von etwa 16. Dann folgt aus dieser Bedingung zu jedem Wert d ein berechenbarer Wert von α, den wir mit α_b bezeichnen wollen. Wir ordnen diese Werte α_b den Entladefeldstärken $\mathfrak{E}_0$ zu, die wir aus dem Versuch für jeden Abstand d kennen und erhalten so durch Rechnung α_b in Funktion von $\mathfrak{E}_0$.

Nun kennen wir andererseits aus den Versuchen von Townsend, die bei niedrigen Drucken durchgeführt wurden, die Werte des Ionisierungskoeffizienten α, die wir nach dem Ähnlichkeitsgesetz auf Atmosphärendruck umrechnen. Wir ergänzen sie für kleine Feldstärken durch die Werte Paavolas, die dieser direkt bei Atmosphärendruck gefunden hat. Diese Werte wollen wir mit α_g bezeichnen.

---

* A. Joffe, Phys. ZS. **28**, 911, 1930.
** A. Joffe, a. a. O.
*** W. Rogowski, Arch. f. Elektrot. **23**, 569, 1930.

Nun müßten, wenn keine inneren Widersprüche vorliegen, die Werte α_b und α_g miteinander übereinstimmen.

Der Vergleich ergibt folgendes Bild:

Nr.	d cm	$\mathfrak{E}_0$ kV/cm	α_b	α_g	Beobachter
1	10	26,6	1,6	4	Paavola
2	1	31,7	16	16	Paavola
3	0,1	45	160	85	Townsend
4	0,01	96	1600	900	Townsend

Die Übereinstimmung ist keineswegs befriedigend. Man hat aber folgendes zu bedenken. Bei der Feldstärke von 26,6 kV/cm befand sich Paavola an der Grenze seiner Meßgenauigkeit. Es ist daher durchaus möglich, daß die Wiederholung seiner Messungen bei noch höherem Druck die Unstimmigkeit beseitigt. Der Punkt 3 (Feldstärke 45 kV/cm) liegt in einem Bereiche, wo Townsend an die Grenze seiner Meßfähigkeit kam. Paavolas Messungen lassen durchaus die Vermutung zu, daß der Townsendsche Wert hier zu niedrig ist. Bei Punkt 4 haben wir eine ziemlich hohe Feldstärke vor uns. Es ist nicht ausgeschlossen, daß hier bereits positive Ionen aus der Kathode Elektronen austreiben können.

Immerhin wird man unter diesen Umständen eine erneute Messung des Ionisierungskoeffizienten als eine unumgängliche Forderung betrachten.

Bei Atmosphärendruck und nicht zu kleinen Elektrodenabständen beträgt unmittelbar vor dem Durchschlag die Spannung, die das Elektron auf der mittleren freien Weglänge durchfällt, 1 bis 2 Volt. Sie ist also sehr klein gegen die Ionisierungsspannung. In diesem Gebiet werden die positiven Ionen noch nicht ionisieren können. Bei niedrigen Drucken kann in Durchschlagsnähe die Spannung auf der mittleren freien Weglänge der Elektronen die Ionisierungsspannung erreichen und übertreffen. In diesen Fällen müssen wir auch mit einer Ionisierung durch positive Ionen rechnen *

Es ist also durchaus möglich, daß bei niedrigen Drucken der Ionisierungsstrom sich so heraufschaukelt, wie es Townsend beschreibt, nämlich daß Elektronen- und Ionenlawinen sich gegenseitig hochtreiben. Dennoch scheint mir das Charakteristische des Durchschlags auch hier in der Entstehung einer Raumladung zu liegen, wenn mit dem Durchschlag eine wesentliche Spannungssenkung verbunden ist:

* Man vergleiche auch A. v. Hippel u. J. Frank, a. a. O.

Wir schalten eine Spannungsquelle über einen Widerstand an eine Funkenstrecke, in der die Steigerung des Stromes einzig und allein in der Townsendschen Weise vor sich gehen soll. Unter dieser Voraussetzung müßte sich ein Gleichgewichtszustand einstellen. Denn mit wachsender Stromstärke sinkt die Spannung des Widerstands wegen ab. Ein rapider Spannungszusammenbruch kann nicht erfolgen, da ja bereits einige Prozente unterhalb der Durchschlagsspannung das Townsendsche Spiel der starken Stromsteigerung zur Ruhe kommt. Erst die sich infolge der Stromsteigerung einfindende Raumladung mit ihrer Feldverzerrung, zu der vielleicht auch hier noch die Anregung hinzutreten muß, schafft die beobachtete Instabilität.

Einige vergleichende Bemerkungen zur Quantentheorie des Elektrons*.

Von **H. Mandel** in Leningrad (Petersburg).

(Eingegangen am 10. Januar 1930.)

Die Diracsche Spinvariable ζ und die sogenannte Zylinderkoordinate x^5 des R_5 werden als ein kanonisch-konjugiertes Variablenpaar aufgefaßt. ζ wird somit mit der Ladung des Elementarteilchens identisch und kann statt x^5 in die Wellengleichungen des Elektrons eingeführt werden. Wir beschränken uns hier auf Gleichungen zweiter Ordnung, wobei man nur mit zwei Eigenwerten von ζ, nämlich $+e$ und $-e$ auskommen kann. Dem Operator ζ entspricht die Gleichung $\zeta\psi = \lambda\psi$, welche simultan mit dem Energieeigenwertproblem gelöst werden muß und zur Abtrennung der dem falschen Vorzeichen der Ladung entsprechenden Lösungen der Wellengleichungen dienen kann.

1. Einleitung und Zusammenfassung. Die wellenmechanische Theorie des Magnetelektrons war immer mit einer Einführung des neuen fünften Freiheitsgrades in die Wellengleichung des Elektrons in einem engen Zusammenhang.

So betrachtet ursprünglich Pauli** das Azimut φ des mechanischen Eigenmoments des Elektrons in bezug auf die zum Magnetfeld parallele z-Achse als eine neue fünfte Koordinate, die sich stetig von 0 bis 2π ändern kann, und die Z-Komponente dieses Momentes S_z als einen zu ihr kanonisch konjugierten Impuls, welcher aber nur zwei diskrete Werte $+\frac{h}{4\pi}$ und $-\frac{h}{4\pi}$ annehmen kann.

Dagegen zieht Pauli vor, in die Wellengleichung des Magnetelektrons nicht das Azimut φ, sondern die Größe S_z als solch einen fünften Koordinatenparameter einzuführen, welcher nur zwei diskreter Werte fähig ist; das Azimut φ spielt dabei die Rolle des fünften konjugierten Impulses.

Die Paulische wellenmechanische Betrachtung ging von den klassisch-mechanischen Vorstellungen des rotierenden Elektrons aus und erwies sich in dieser Form als nicht befriedigend.

Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die Betrachtung von Dirac***. Dirac übernimmt im wesentlichen die Paulische Methode der Einführung

---

* Diese Arbeit wurde zusammen mit Herrn Dr. K. Nikolsky in zahlreichen Besprechungen durchgearbeitet; für ständige wertvolle Hilfe bin ich ihm meinen besten Dank schuldig.

** W. Pauli jr., ZS. f. Phys. **43**, 601, 1927.

*** P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. (A) **117**, 610; **118**, 351, 1928.

einer fünften Variablen ξ, die nur diskrete Werte annehmen kann, nur sucht er nicht mehr die Notwendigkeit einer Einführung des neuen Freiheitsgrades mit Hilfe der klassischen Theorie des rotierenden Elektrons zu begründen, sondern stellt sich auf einen von Anfang an fünfdimensionalen Standpunkt ein, indem er alle Funktionen von fünf Variablen x, y, z, t, ξ abhängig macht und daraufhin eine Theorie erhält, in welcher der Effekt des Elektronenmagnetismus aus den Wellengleichungen von selbst folgt.

Es soll nun die Frage gestellt werden, ob nicht ein Zusammenhang zwischen diesem Auftreten der fünften Variablen in der Wellenmechanik des Elektrons und der sogenannten fünften Dimension der Raum-Zeitwelt R_5, welche den Aufbau der einheitlichen Theorie des elektromagnetischen und des Gravitationsfeldes ermöglicht, besteht.

Die einheitliche Feldtheorie gründet sich auf die wohlbekannte Kaluzasche Hypothese der Zylindrizität des Raumes R_5, nach der die fünfte Koordinate aus den Gleichungen der Feldphysik herausfällt, denn alle Feldgrößen dürfen sich nicht längs der fünften Richtung ändern. Der Zylindrizität entspricht eine neue Invarianzeigenschaft der physikalischen Gesetze: es muß nämlich, außer der Invarianz, gegenüber den gewöhnlichen vierdimensionalen Punkttransformationen

$$\bar{x}^i = \bar{x}^i(x^1, x^2, x^3, x^4)\, i = 1, 2, 3, 4 \qquad (1)$$

noch die Invarianz gegenüber einer allgemeinen Transformation der fünften Koordinate

$$\bar{x}^5 = \bar{x}^5(x^1, x^2, x^3, x^4, x^5) \qquad (1a)$$

bestehen*.

Die anschauliche Bedeutung hiervon liegt darin, daß es noch immer möglich bleibt, jeden Fünferpunkt $(x^1, \ldots x^5)$ durch einen anderen mit denselben vier ersten Koordinaten x^1 bis x^4 (also mit derselben Beziehung zu einem Viererpunkt), aber mit irgendwie geänderten fünften Koordinaten x^5 zu ersetzen.

Betrachtet man also klassisch-mechanisch ein Elektron fünfdimensional, so kommt man zu der eigentümlichen Tatsache, daß, während die ersten vier Koordinaten des Elektrons immer in einer Messung genau angegeben werden können, der Wert der fünften Koordinate, wie gesagt, immer noch vollständig unbestimmt bleibt, so daß man in diesem Sinne sagen kann, daß alle möglichen Werte dieser Größe von $-\infty$ bis $+\infty$ „gleichwahrscheinlich" sind.

---

* Vgl. H. Mandel, ZS. f. Phys. **49**, 699, 1928.

Hieraus sieht man, wie zur quantenmechanischen Betrachtung der fünften Koordinate überzugehen ist.

Der zu x^5 konjugierte Impuls ist bekanntlich* durch die Ladung eines Elementarteilchens dargestellt, welches ein diskretes „Spektrum" von nur zwei genau feststellbaren konstanten Werten $+e$ und $-e$ hat, wobei $e = |e|$.

Die Ladungen des Elektrons und des Protons wollen wir tatsächlich als zwei Eigenwerte einer quantenmechanischen Größe auffassen; so kann die Zylindrizitätseigenschaft (im Sinne der Unbestimmtheit irgendeines Wertes von x^5) mit als Folge der Erhaltung der Ladung gedeutet werden.

Man sieht auch ein, daß die klassische ($h \to 0$) (fünfdimensionale) Elektronenphysik solche Ansätze bezüglich der Elektronenladung und andererseits auch der Zylindrizitätseigenschaft des R_5 bereits gemacht hat, welche gewissermaßen erst in der Quantenphysik ihre Begründung gefunden haben. Wir können sagen, daß, im Gegensatz zu den ersten vier, die fünfte Koordinatengröße im gewissen Sinne schon in der klassischen Physik als quantisiert erscheint.

Sehr analog dem, wie einst Pauli in seiner zitierten Arbeit nicht das sich stetig von 0 bis 2π ändernde Azimut, sondern das konjugierte, nur zwei diskrete Werte annehmende Elektronenmoment als fünften Koordinatenparameter wählte, wollen auch wir hier beim Aufstellen der Wellengleichung mit fünf Freiheitsgraden für das Elektron nicht die sich längs der Zylinderachse stetig von $-\infty$ bis $+\infty$ ändernde fünfte Koordinate x^5 (wie es bisher in der Wellengleichung von V. Fock und O. Klein üblich war), sondern den entsprechenden Impuls p_5 mit den beiden Werten $+e$, $-e$ (dem allerdings keine unmittelbare geometrische Bedeutung einer fünften Dimension zukommt), als fünften Koordinatenparameter $\zeta = p_5$ in die Wellengleichung einführen.

Dabei muß berücksichtigt werden, daß wir somit den Boden der anschaulich-geometrischen Betrachtung des R_5, der physikalischen fünfdimensionalen Raum-Zeitwelt, verlassen haben, und daß unsere fünfdimensionale Betrachtung und Wellengleichung von hier ab sich auf solch einen fünfdimensionalen „Raum" S_5 bezieht, in welchem die Ladung als fünfte Koordinate ζ nur zwei diskrete Werte hat. Wir wollen dabei nicht mehr die Zylindrizität, d. h. Unabhängigkeit der Feldgrößen von ζ, voraussetzen.

---

* Vgl. O. Klein, ZS. f. Phys. **46**, 192, 1927; H. Mandel, ebenda **49**, 703, 1928.

sondern wir werden es von Anfang an mit Funktionen von $(x^1 - x^4)$ und von ζ zu tun haben, d. h. die Funktionen von $(x^1 - x^4)$ müssen immer in den beiden Punkten $\zeta' = +e$, $\zeta'' = -e$ genommen werden.

Dies entspricht vollständig dem Verfahren der Diracschen Theorie, nur mit dem Unterschied, daß bei Dirac die Koordinate ζ nicht zwei, sondern vier Werte haben konnte, was von unserem Gesichtspunkte aus zunächst unverständlich bleibt.

Wir können den fünften Impuls p_5 als einen Operator p_5 betrachten. Dieser Operator p_5 soll (aus später ersichtlichen Gründen) mit dem Energieoperator H vertauschbar sein. Dem Operator p_5 entspricht eine* physikalische Größe, welche wir als „Ladung des Elementarteilchens" bezeichnen. Die beiden einzigen Eigenwerte dieser Größe (bei geeigneter Normierung $= +1, -1$) sind durch die zugehörige Amplitudengleichung

$$p_5 \psi = \lambda \psi \tag{2}$$

gegeben. Die experimentelle Bestimmung dieser Größe kann also entweder $-e$, ein Elektron, oder $+e$, ein Proton, entdecken.

Der Spiegelungsoperatur** S, der bei allen fünf Variablen das Vorzeichen wechselt, hat gerade die Eigenwerte $+1, -1$ und ist auch in den meisten Fällen mit H vertauschbar. Es liegt also nahe, zu setzen: $p_5 = eS$.

Es sei noch erlaubt, das Ziel dieser Bemerkungen in folgender Weise zusammenzufassen:

1. Das Elektron soll nicht zwei quantenmechanische (dynamische) Größen haben, nämlich erstens Ladung, zweitens Moment des Elektrons, welche je zwei bis auf das Zeichen gleiche Werte besitzen, sondern nur eine; das sogenannte Moment des Elektrons kann auf die Ladung des Elementarteilchens ζ zurückgeführt werden.

2. Es ist zweckmäßig (und entspricht ganz den früheren Ansätzen der Quantenmechanik des Magnetelektrons), die Ladung p_5 als fünften Koordinatenparameter ζ zu wählen. Daraus ergibt sich der sogenannte „Matrizencharakter" der vierdimensionalen Funktionen, insbesondere der Wahrscheinlichkeitsamplituden. Die mehr-(zwei-)fachen Amplituden ψ beziehen sich auf die (zwei) möglichen Eigenwerte der Größe ζ.

---

* Vgl. dazu auch H. Mandel, ZS. f. Phys. **45**, 304, 1927.

** Vgl. E. Wigner, Gött. Nachr. 1927, S. 375, wo auch der Zusammenhang mit der Erhaltungseigenschaft der Eigenwerte der zugehörigen Größe (vgl. bei uns — mit der Erhaltung der Ladung) — klar hervorgehoben ist.

2. Wir gehen nun zur näheren Betrachtung der Möglichkeit einer Einführung der kanonischen Beziehung zwischen dem fünften Paar der miteinander konjugierten Größen x^5 und p_5 über.

Die meistens übliche Definition solch einer kanonischen Beziehung, welche sich in dem nicht kommutativen Multiplikationsgesetz

$$pq - qp = \frac{h}{2\pi i} 1$$

ausdrückt, kann in unserem Falle nicht angewandt werden, da eine der hier betrachteten Größen, p_5, bloß ein diskretes Spektrum hat.

Deswegen müssen wir uns hier der allgemeineren Formulierung der Quantenpostulate bedienen, welche in den Arbeiten von P. Jordan* und J. v. Neumann** gegeben ist.

Nach der Jordanschen Darstellung*** ist die statistische Beziehung wichtig, welche die Spektren der miteinander konjugierten Koordinaten und Impulse verbindet. Die entsprechenden Wahrscheinlichkeitsamplituden $\Phi_{p,-q}(q',p')$ müssen dabei so gebaut sein, daß bei gegebenem Werte q' alle möglichen Werte von p gleichwahrscheinlich werden, und dasselbe gilt auch bei gegebenem p' für alle Werte von q.

Um dieser Forderung zu genügen, setzt man****

$$\Phi_{p,-q}(q',p') = A\, e^{\frac{2\pi i}{h}\sum_1^5 p'_\alpha q^{\alpha'}} \tag{3}$$

(bei fünf Freiheitsgraden), was tatsächlich als eine ebene Welle bezeichnet werden kann.

Gelingt es also, für Spektren von zwei Systemen von veränderlichen Größen q^i, p_i mit den nach (3) gebildeten Wahrscheinlichkeitsamplituden allen von der Jordanschen Axiomatik aufgestellten Forderungen zu genügen, so können solche Systeme definitionsgemäß als einander kanonisch konjugierte Systeme der 1. Koordinaten und 2. Impulse bezeichnet werden.

Nun fragen wir, ob unser fünftes Paar $x^5 = q^5$, p_5 auch in diesem Sinne als kanonisch konjugiert betrachtet werden kann.

Um dem geometrischen Sinne des x^5 als Parameter einer fünften Dimension der Welt gerecht zu werden, müssen wir dieser Größe ein rein kontinuierliches Spektrum im ganzen Gebiet von $-\infty$ bis $+\infty$ zuschreiben; p_5 soll aber nur der beiden Werte $\pm e$ fähig sein.

---

* P. Jordan, ZS. f. Phys. **40**, 809, 1927; **44**, 1, 1927.
** J. v. Neumann, Göttinger Nachr. 1927, S. 1.
*** P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 1, 1927.
**** P. Jordan, a. a. O.

In der bereits mehrmals zitierten Arbeit behandelt Jordan auch das quantenmechanische Problem des Moments des Magnetelektrons als Beispiel einer quantenmechanischen Größe, die nur zwei Eigenwerte hatte, also mit einem ausschließlich diskreten Eigenwertsspektrum; nur hatte er dabei der konjugierten Größe (der entsprechenden Koordinate) ebenfalls ein diskretes Spektrum zugeschrieben.

Falls eine der konjugierten Größen endlich viele Eigenwerte, die andere aber ein kontinuierliches Spektrum hatte (wie es gerade der hier durchgeführten Deutung von x^b und p_b entspricht), konnte man nämlich nicht für die Wahrscheinlichkeitsamplituden die Orthogonalitätsbedingungen befriedigen.

Die letzteren müssen nämlich in unserem Falle folgende Form haben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} dx^b \, \Phi(p''_b, x^{b'}) \, \Phi(x^{b'}, p'_b) = \delta(p' - p'') \tag{4a}$$

und

$$\sum_{p'} \Phi(x^{b''}, p'_b) \, \Phi(p'_b \, x^{b'}) = \delta(x^{b'} - x^{b''}). \tag{4b}$$

Die Formel (4a) bietet im Vergleich zu den gewöhnlichen Aussagen über Größen mit kontinuierlichen Spektren* nichts Neues, so daß wir sie als tatsächlich erfüllt betrachten können. Ihre physikalische Bedeutung ist einleuchtend: falls ein Eigenwert vorhanden ist, d. h., z. B. ein Elektron festgestellt und betrachtet wird (ein Gedankenexperiment kann uns immer die Anwesenheit des Teilchens mit einem bestimmten Vorzeichen seiner Ladung, z. B. eines Elektrons, nachweisen), so kann es keineswegs in demselben Falle irgendeines Elektronenproblems mit einem anderen Eigenwert (mit dem Proton) verwechselt werden.

Es gilt ferner hier die Polarisationseigenschaft**: ist nämlich einmal der Wert, etwa $-e$, gefunden, so wird auch jede weitere Messung mit einem „zweiten Nicolschen Prisma" wieder denselben Wert $-e$ ergeben. Dies ist hier zugleich das Prinzip der Erhaltung der Ladung; die Wahrscheinlichkeiten (1 bzw. 0) der beiden Eigenwerte ändern sich mit der Zeit nicht***.

---

* E. Schrödinger, Ann. d. Phys. (4) **81**, 109, 1926; H. Weyl, Math. Ann. **68**, 220, 1910.

** Vgl. P. Jordan, ZS. f. Phys. **44**, 292, 1927. Das dort für die Polarisation des Lichtquants und für das Elektronenmoment dargegebene Modell kann auch gut auf die Ladung (quantenmechanische Größe p_b) übertragen werden. An dieser Stelle sei nochmals auf die bedeutende Rolle hingewiesen, die bei Aufklärung dieser Fragen Herr K. Nikolsky hatte.

*** Vgl. dazu die bereits zitierte Arbeit von E. Wigner.

Daraus folgern wir, daß in der Wellengleichung eines Elektrons die Ladung immer ein und dasselbe Vorzeichen haben muß (vgl. auch unten S. 794), und daß die Lösungen, die dem entgegengesetzten Vorzeichen der Ladung entsprechen, nicht mit berücksichtigt werden dürfen, weil sie sich ja auf ein anderes Problem, die Anwesenheit eines Protons, beziehen.

Anders steht es mit der zweiten Orthogonalitätsbedingung (4b), welche gerade in unserem Falle wesentliche Schwierigkeiten bietet. Als wir von einem kontinuierlichen Eigenwertspektrum der Koordinate x^5 sprachen, haben wir seine geometrische Bedeutung zugrunde gelegt. Quantenmechanisch gesprochen dürfte man hier aber, strenggenommen, nicht von einer Anwendung der Bedingungen (4b) sprechen, insofern kein physikalisches Gedankenexperiment möglich ist, das uns irgendeinen Wert dieser Größe x^5 zu liefern vermag; was mit der Gleichberechtigung aller Werte dieser Größe auch gut übereinstimmt; ja noch etwas mehr, als bloß die Gleichberechtigung, nämlich die der Unmöglichkeit irgendeiner Wahl eines Eigenwertes, darüber aussagt.

Da also von einer Wahrscheinlichkeit, irgendeinen Wert von x^5 experimentell zu finden, nicht gesprochen werden kann, so müssen wir auch die Bedingungen (4b) einfach aufgeben. Den Ansatz (3) können wir aber mit vollem Rechte für alle fünf Paar Koordinaten und Impulse in derselben Form (3) beibehalten.

Die Ladung und die Zylinderkoordinate können also nur in dem Sinne als kanonisch konjugiert betrachtet werden, daß wegen der Determination der Ladung alle Werte von x^5 als gleichberechtigt angesehen werden können, und daß umgekehrt aus dieser Gleichberechtigung die Determination der Ladung folgt. Es fehlt jedoch die Möglichkeit eines Gedankenexperiments, welches diese Gleichberechtigung aller Werte von x^5 prüfen könnte.

Der Umstand, das ζ als fünfte Koordinate in die Wellengleichungen eingesetzt eigentlich nur zwei Werte annimmt, soll zunächst keine Einschränkung in den analytischen Eigenschaften der Wellengleichungen

$$H(x', x^2, x^3, x^4, \zeta)\,\psi(x', \ldots \zeta) = E\,\psi(x', \ldots \zeta) \qquad (5)$$

zur Folge haben.

Alle Veränderlichen, von denen der Operator H abhängt, werden dabei als c-Zahlen im ganzen Bereich von $-\infty$ bis $+\infty$ behandelt.

So hat man z. B. die Differentiation $\frac{\partial}{\partial \zeta}\psi$ so auszuführen, als ob wir es mit stetigen Funktionen von ζ zu tun hätten. Erst späterhin berück-

sichtigt man, daß die ψ-Funktionen nur bei $\zeta = \zeta'$ und bei $\zeta = \zeta''$ von Null verschieden sind, und geht danach in diesen beiden Punkten zur Grenze über*.

Bei der Lösung der Wellengleichungen spielen alle fünf Koordinaten genau dieselbe Rolle, wie dies besonders im Falle einer ebenen Welle

$$\psi = A e^{\frac{2\pi i}{h} p_\alpha q^\alpha} \tag{6}$$

deutlich zum Ausdruck kommt.

Die allen übrigen Größen zugehörigen Amplitudengleichungen werden ja gewöhnlich bei derartigen mechanischen Problemen ganz außer acht gelassen. Strenggenommen bedarf es aber eigentlich einer simultanen Lösung des Systems von f (bei f Freiheitsgraden) Amplitudengleichungen. Die Behandlung der einzigen, dem Energieoperator entsprechenden Gleichung

$$H\psi = \lambda\psi \tag{7}$$

kann nur deswegen schlechthin als eine erste Näherung bezeichnet werden**.

Wir wollen nämlich nicht mehr die Gleichung (7) allein für die Lösung unseres mechanischen Problems verantwortlich machen, sondern ihr noch die Gleichung (2) für p_5 zufügen und nur die Lösungen des Systems der Gleichungen (7) und (2) als richtige Lösungen des Problems betrachten. Im nächsten Abschnitt werden wir einige Folgerungen daraus ziehen können.

3. In einer früheren Arbeit*** haben wir die wellenmechanischen Grundgleichungen eines Elektrons in einer Form dargestellt, welche als eine Verallgemeinerung der Klein-Fockschen fünfdimensionalen Wellengleichung gelten kann, insofern in dieser Wellengleichung

$$\pentagon \psi = 0 \tag{8}$$

auch die mit Hilfe eines antisymmetrischen Bestandteiles des Fundamentaltensors eingeführten Spinglieder bereits einbegriffen waren.

Sogleich nach dem Erscheinen der Diracschen Theorie des Spin haben wir den Gedanken ausgesprochen, daß abgesehen von der Linearisierung des Wellenoperators die Diracsche Theorie dem Sinne nach der Einführung in die Metrik eines antisymmetrischen Bestandteiles $g^{[ik]}$ entspricht, welcher gerade den Tensor des magnetischen Moments des Elektrons darstellt.

---

* Vgl. W. Pauli jr., a. a. O.

** Vgl. P. Jordan, a. a. O., S. 18.

*** H. Mandel, ZS. f. Phys. **54**, 569, 1929.

Es wurde a. a. O. auch für die Gleichungen erster Ordnung eine geometrische Interpretation vorgeschlagen, welche auf deren Analogie mit den Maxwellschen Grundgleichungen der Elektrodynamik Rücksicht nahm, aber mit der Hypothese der nichtsymmetrischen Metrik eigentlich nicht verbunden war. Infolgedessen können wir wohl die dortigen tensoriellen Divergenzgleichungen erster Ordnung (welche auch offenbar in irgendeinem Koordinatensystem mit den Diracschen Gleichungen identisch sein können, sonst aber ganz andere Transformationseigenschaften haben) hier außer acht lassen und uns zunächst nur auf die Wellengleichungen zweiter Ordnung (8) mit dem nichtsymmetrischen Fundamentaltensor beschränken.

Die Wellengleichung (8) setzt über die Transformationseigenschaften der ψ^{ik}-Funktionen eigentlich viel weniger voraus, als die dortigen tensoriellen Gleichungen erster Ordnung; nämlich nur das, daß die Verhältnisse

$$g^{ik} = \frac{\psi^{ik}}{\psi}$$

der Funktionen:

$$\psi^{ik} = \psi^{(ik)} + \psi^{[ik]}, \tag{9}$$

sich als Tensorkomponenten transformieren.

In diesen Wellengleichungen (8) kommen auch gar keine Matrizen mehr vor, was unseres Erachtens als ein Vorteil gedeutet werden kann.

Nun hatte aber diese Betrachtungsweise noch eine andere Schwierigkeit an sich, die auf solch einem geometrisch-anschaulichen Wege damals nicht erklärt werden konnte, nämlich die bemerkenswerte Verdopplung der ψ^{ik}- (bzw. der g^{ik}-)Größen und dementsprechend die Verdopplung der Zahl der Gleichungen, welche gerade für die Theorie des Magnetelektrons so charakteristisch ist.

Die Beseitigung dieser Schwierigkeit wird aber gerade durch die Ergebnisse der hier angeführten Betrachtung geliefert.

Wir können nämlich leicht zeigen, daß die Gleichung (8) nicht nur im Koordinatenraum der x^1 bis x^5 gilt, sondern in derselben Form auch dann richtig bleibt, wenn man statt der Zylinderkoordinate x^5 das konjugierte Moment p^5 als fünften Koordinatenparameter ξ einführt (so daß x^5 dann in den Wellengleichungen die Rolle eines Impulses spielt).

Um dies zu zeigen, berücksichtigen wir, daß die Funktionen ψ^{ik} sich immer in der Form

$$\psi^{ik}(x^1, \ldots x^5) = \psi_0^{ik}(x^1, \ldots x^4)\, e^{\frac{2\pi i}{h} S_5} \tag{10}$$

darstellen lassen, wobei

$$S_5 = p_5 q_5 = \pm e x^5 \tag{11}$$

den fünften Summand der klassischen Wirkungsfunktion* bildet; wir erhalten somit

$$\frac{\partial \psi^{ik}}{\partial p_5} = \frac{2\pi i}{h} \psi^{ik} \frac{\partial S_5}{\partial p_5};$$

$$\frac{\partial \psi^{ik}}{\partial q_5} = \frac{2\pi i}{h} \psi^{ik} \frac{\partial S_5}{\partial q_5} = \frac{\partial \psi^{ik}}{\partial p_5} \cdot \frac{\dfrac{\partial S_5}{\partial q_5}}{\dfrac{\partial S_5}{\partial p_5}} = \frac{p_5}{q_5} \cdot \frac{\partial \psi^{ik}}{\partial p_5}.$$

Setzt man den letzten Ausdruck in die Wellengleichungen**

$$\overset{4}{\nabla}{}^2 \psi - 2\varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \partial_5 \psi + 2i \mathfrak{M}_{\mu\nu} \partial_5 \psi^{[\mu\nu]} + \varphi^2 \partial_5^2 \psi + \underset{5}{X^5}\, \underset{5}{X^5} \partial_5^2 \psi = 0 \tag{12}$$

ein, so erhält man statt (12) eine vollständig analoge Gleichung

$$\overset{4}{\nabla}{}^2 \psi - \frac{2p_5}{q_5} \varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \partial_{p_5} \psi + 2i \frac{p_5}{q_5} \mathfrak{M}_{\mu\nu} \partial_{p_5} \psi^{[\mu\nu]} + \frac{p_5^2}{q_5^2} \varphi^2 \partial_{p_5}^2 \psi + \frac{p_5^2}{q_5^2} \underset{5}{X^5}\, \underset{5}{X^5} \partial_{p_5}^2 \psi = 0. \tag{13}$$

Berücksichtigt man ferner, daß

$$\frac{\partial \psi^{ik}}{\partial p_5} = \frac{2\pi i}{h} \psi^{ik} q_5, \qquad \underset{5}{X^5} = \frac{m}{e}$$

ist, so folgt schließlich***

$$\overset{4}{\nabla}{}^2 \psi_0 - \frac{4\pi i}{h} p_5 \varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \psi_0 - \frac{4\pi^2}{h^2} \left[(p_5^2 \varphi^2 + m^2) \psi_0 + 2 \mathfrak{M}_{\mu\nu} \frac{p_5 h}{2\pi} \psi_0^{[\mu\nu]} \right] = 0. \tag{14}$$

Diese Wellengleichungen beziehen sich aber, wie wir schon sagten, nicht auf die fünfdimensionale Raum-Zeitwelt R_5, sondern spielen sich in dem fünfdimensionalen Raume S_5 ab.

In diesem S_5 haben wir also die nichtsymmetrische, von dem Wahrscheinlichkeitsfelde „abhängige“ Metrik vorausgesetzt. Wir werden dies S_5 auch nicht zylindrisch auffassen, vielmehr soll der Fundamentaltensor von dem fünften Parameter $p_5 = \xi$ abhängig sein. Da wir aber weiter nur zwei diskrete Werte des Parameters $\xi = +e, -e$ haben, so bringt dies einfach eine Verdopplung der fünfdimensionalen Metrik mit sich.

* Vgl. H. Mandel, ZS. f. Phys. **49**, 703, 1928.

** Vgl. ebenda **54**, 569, 1929. Wir bedienen uns der Bezeichnungen jener Arbeit, nur haben wir hier den dort fehlenden Faktor $2m$ beim Spinglied hinzugefügt.

*** Ebenda, vgl. dort Gleichung (6).

Entsprechend der Beziehung $\psi^{ik} = \psi g^{ik}$, wobei der Skalarteil

$$\psi^{(ik)}(x^1, \ldots x^4, \xi) = \psi(x^1, \ldots x^4, \xi)\, g^{(ik)}(x^1, \ldots x^4)$$

und der antisymmetrische Teil

$$\psi^{[ik]}(x^1, \ldots x^4, \xi) = \psi(x^1, \ldots x^4, \xi)\, g^{[ik]}(x^1, \ldots x^4, \xi)\,*$$

ist, findet man auch, daß die ψ^{ik}-Komponenten und somit auch die gesamten Wellengleichungen

$$\Box(\xi)\,\psi(\xi) = 0 \tag{15}$$

solche Funktionen der Koordinate ξ darstellen, welche immer nur in den zwei Punkten $\xi' = +e$, $\xi'' = -e$ genommen werden müssen, d. h. man erhält ein System von zwei Gleichungen für die beiden vierdimensionalen Funktionen

$$\psi_+ = \psi_0(x^1, \ldots x^4)_{\xi = +e},\quad \psi_- = \psi_0(x^1, \ldots x^4)_{\xi = -e}.$$

Dies können wir bekanntlich** mit Hilfe der Paulischen zweireihigen Matrizen S_x, S_y, S_z folgendermaßen hinschreiben:

$$\overset{4}{\nabla}{}^2\psi_0(\xi) - \frac{4\pi i}{h} p_5 \varphi^\mu \overset{4}{\nabla}_\mu \psi_0(\xi) - \frac{4\pi^2}{h^2}\Big[p_5^2\varphi^2 + m^2 + p_5\frac{h}{2\pi}\big((H_x + iE_x)S_x + (H_y + iE_y)S_y + (H_z + iE_z)S_z\big)\Big]\psi_0(\xi) = 0. \tag{16}$$

Im pseudoeuklidischen Falle lassen sich die g^{ik}-Komponenten in zwei Gruppen teilen, wobei die ersten, wie gewöhnlich, Konstante darstellen, die zweiten aber nur von den Verhältnissen ψ_+/ψ_- abhängig sind; sie bilden also Funktionen aller fünf Variablen.

Die Gleichungen (16) stimmen genau mit den beiden Gleichungen zweiter Ordnung der Diracschen Theorie überein***.

---

* Vgl. H. Mandel, ZS. f. Phys. **54**, 569, 1929.

** Vgl. dazu V. Fock, ZS. f. Phys. **55**, 127, 1929.

*** Das entsprechende Diracsche System von vier Gleichungen erster Ordnung in diesen Bezeichnungen ließe sich schreiben:

$$(a + p_4)\psi_1 - imc\psi_2 = 0,\quad (a - p_4)\psi_2 - imc\psi_1 = 0,$$

wobei

$$a = S_x p_x + S_y p_y + S_z p_z,$$

und p_i bei Abwesenheit vom Gravitationsfeld einfach

$$p_i = \sum_{\mu=1}^{5} \overset{i}{X}{}^\mu \partial_\mu$$

gesetzt ist, sonst aber durch ein Gravitationsfeld zu ergänzen ist (vgl. dazu V. Fock, ZS. f. Phys. **57**, 261, 1929). Hierbei stellt

$$\overset{i}{X}{}^5 = -g_{\lambda\mu}g^{\lambda\nu}\overset{i}{X}{}^\mu\overset{5}{X}_\nu,\quad \overset{5}{X}{}^5 = q^i$$

Die beiden anderen Gleichungen zweiter Ordnung der Diracschen Theorie, welche sich auf das andere Paar der ψ-Funktionen beziehen, können, soweit wir es hier mit keinen Gleichungen erster Ordnung zu tun hatten, vollständig beiseite gelassen werden.

4. Außer diesen beiden Gleichungen (14) können nebenbei noch zwei solche Gleichungen hingeschrieben werden, welche aus (14) entstehen, wenn man p_5 durch $-p_5$ ersetzt.

Die vier Gleichungen können wir also symbolisch wie folgt bezeichnen:

$$H(\zeta') \quad H(-\zeta')$$
$$H(\zeta'') \quad H(-\zeta'').$$

Im Falle eines Elektrons sind davon zwei solche zu wählen, welche das richtige Vorzeichen der Ladung $-e$ haben, nämlich die, welche den Bezeichnungen

$$\zeta' = -e \quad \text{und} \quad -\zeta'' = -e$$

entsprechen.

Die beiden anderen ($-\zeta' = +e$ und $\zeta'' = +e$) beziehen sich also auf das Proton*.

Man sieht ein, daß die bekannte Zweideutigkeit des Wellenoperators, welche eigentlich auf die Zweideutigkeit der klassischen Wirkungsfunktion hinausläuft,

$$S_5^{(1)} = p_5 q_5, \quad S_5^{(2)} = -p_5 q_5 \tag{17}$$

hier nicht als etwas äußerlich Hineingebrachtes erscheint, sondern es wird in der Theorie des Elektrons davon Gebrauch gemacht.

---

die Beinkomponenten des Vierervektors dar. Mit Hilfe von Diracschen vierreihigen Matrizen α_i können wir die beiden Systeme von je zwei Gleichungen für vier unbekannte Funktionen $\psi_1(\zeta)$ und $\psi_2(\zeta)$ zusammenfassen wie folgt:

$$\sum_{i=1}^{5} p_i \alpha_i \psi = 0.$$

$\alpha + p_4$ und $\alpha - p_4$ verhalten sich hier wie einander konjugierte Quaternionen (was mit der indefinierten Maßbestimmung in Zusammenhang gestellt werden kann), so daß die Matrizendarstellung des Wellenoperators sachgemäß durch eine Quaternionendarstellung der gesamten Wellengleichung ersetzt werden kann. Man vergleiche dazu auch die interessante Arbeit von K. Lanczos (ZS. f. Phys. **57**, 447, 1929), wo aber leider auf die wichtige Rolle der Quaternionendarstellung für die Aufklärung der Transformationseigenschaften der „Spinoren" nicht genug geachtet wird. Wir hoffen, demnächst auf diese Fragen zurückzukommen.

* Das Proton wird hier nur durch seine Ladung $+e$ charakterisiert, denn die Masse des Teilchens, welche durch die Einheit auf der fünften Achse $X^5 = m/e$ bestimmt wird, bleibt in der Wellengleichung noch willkürlich zu wählen.

Statt dessen können wir vom Anfang an an Stelle von (11) setzen:

$$S_5 = |p_5| q_5 \quad \text{für das Proton} \tag{11a}$$

und

$$S_5 = -|p_5| q_5 \quad \text{für das Elektron,} \tag{11b}$$

wodurch auch die Gleichungen (12) bis (16) (nur überall statt p_5 mit $|p_5| = e$ bzw. mit $-|p_5| = -e$ versehen) in den beiden Punkten $p_5 = \xi = \pm e$ im Falle (11b) — das System der beiden Gleichungen des Elektrons, im Falle (11a) — des Protons, ohne weiteres darstellen würden.

Die sogenannte „$\pm e$-Schwierigkeit" besteht demnach in dem Prinzip der Trennung der Lösungen der beiden Gleichungen mit $-e$ von den anderen mit $+e$. Diese Trennung kann von unserem Standpunkte aus nämlich nicht auf Grund nur der einen üblichen Amplitudengleichung (14) vollzogen werden, vielmehr muß man zu diesem Zwecke ein neues Prinzip hinzuziehen, welches im Falle eines Elektrons das erwünschte Verbot für eine Klasse Lösungen liefern könnte.

Vermutlich kann dies Verbot aus der zweiten Amplitudengleichung

$$p_5 \psi = \lambda \psi, \tag{2}$$

gefolgert werden, welche [vgl. oben S. 789 (8)] der Gleichung $H\psi = \lambda\psi$ an die Seite gestellt werden muß, und wegen der Vertauschbarkeit von p_5 und H simultan mit Gleichung (7) durch ein gemeinsames System von Eigenfunktionen ψ gelöst wird.

Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen.

Von **Marin Katalinić** in Zagreb.

Mit 16 Abbildungen. (Eingegangen am 9. Dezember 1929.)

Unter der Einwirkung des Johnsen-Rahbek-Effektes gerät ein unter Wechselspannung gesetzter Quecksilbertropfen in Schwingungen, welche bei großen Tropfen beständige stehende Wellen erzeugen. Die sogenannte Schwingungskurve an kleinen Tropfen wird erforscht. An größeren Tropfen wird die Entstehungsweise von drei Bildarten und der gegenseitige Zusammenhang zwischen zwei von ihnen erklärt. Außerdem werden die Schwingungsdauer und die relative Phasenverschiebung der Schwingungen, sowie die Abhängigkeit der Amplitude und der Wellenlänge von der Tropfengröße und von dem Effektivwert der angelegten Wechselspannung untersucht. Endlich wird die Amplitude in den Bauchpunkten berechnet. Die Amplituden nehmen innerhalb des untersuchten Spannungsbereichs proportional mit dem Quadrat des Effektivwerts der angelegten Wechselspannung zu; dasselbe hat dann auch für die Scheitelwerte der elektrostatischen Anziehungskraft zu gelten.

Wird auf eine genau horizontal liegende Platte aus dem Solenhofener Schiefer ein Quecksilbertropfen gelegt und mit Hilfe eines dünnen Drahtstückes mit dem einen Pol einer Wechselstromquelle verbunden, während der andere Pol mit der leitenden Unterlage der Platte verbunden ist, so entstehen einer Mitteilung von G. Neidl* zufolge an der Quecksilberoberfläche Schwingungen, welche sich dadurch verraten, daß die Quecksilberoberfläche matt erscheint. Belichtet man den Tropfen stark, so kann mit Hilfe eines rotierenden Spiegels die Schwingungskurve beobachtet werden. Nach G. Neidl ist die Schwingungskurve diejenige eines intermittierenden Gleichstroms.

Verwendet man wesentlich größere Tropfen, so erscheint ihre Oberfläche von einem System stehender Wellen durchzogen, welche sich mit freiem Auge beobachten lassen. Das Wellenbild erscheint besonders deutlich, wenn man die Tropfenoberfläche gegen eine diffus beleuchtete Wand beobachtet. Belichtet man den Tropfen mit Bogenlicht, so läßt sich das Wellenbild projizieren. Es fällt dann seine außerordentliche Beständigkeit auf.

Beide Erscheinungen, d. h. die von G. Neidl mitgeteilte, sowie die andere, welche — soweit es mir bekannt ist — von mir zuerst beobachtet wurde, sind von mir einer eingehenden Untersuchung unterzogen worden, deren Ergebnisse im folgenden mitgeteilt werden.

* G. Neidl, ZS. f. techn. Phys. **9**, 22, 1928.

I. Die Schwingungskurve an kleinen Tropfen.

Der Quecksilbertropfen * wurde mit Bogenlicht belichtet. Die Schwingungskurven wurden in der Weise untersucht, daß auf der Mattscheibe eines in der Reflexionsebene drehbar aufgestellten photographischen Apparats ein scharfes, 4- bis 5 mal vergrößertes Bild des durch die Schwingung des Tropfens zu einer im allgemeinen krummen Linie ausgezogenen Lichtfleckes an der Quecksilberoberfläche erzeugt und dann der Apparat senkrecht gegen die Reflexionsebene gedreht wurde. Auf dieselbe Weise wurden die Kurvenaufnahmen gemacht. Um mit einem gewöhnlichen photographischen Apparat (Zeiss-Ikon, „Ideal“ $9 \times 12\,cm^2$) die nötigen starken Vergrößerungen erreichen zu können, mußte bei der kleinsten Blendenöffnung sein Objektiv entsprechend verstärkt werden. Dem eigentlichen Objektiv (Zeiss-Tessar 1:4,5, $F = 15$ cm) wurde zuerst unmittelbar folgender Linsensatz vorgeschaltet: 1 Proxar 0,5/IV — 1 Distar 2,5/IV + 1 Proxar 2/IV + 1 Proxar 1/IV + 1 Proxar 1,5/IV. Dem somit gebildeten Linsensatz war außerdem in einem Abstande von 3,8 cm von der letzten Linse eine starke Vorsatzlinse ($j = +16$ Dioptrien) vorgeschoben. Damit konnten Vergrößerungen bis über $\gamma = 5:1$ erhalten werden.

Um einen Überblick über die Phasenverschiebung der Schwingungskurve zu erhalten, wurden die Quecksilbertropfen durchweg mit Wechselstromlichtbogen belichtet. Auch die späteren Aufnahmen der Wellenbilder sind bei der gleichen Belichtung gemacht worden, die Aufnahmen *b* und *c* in der Fig. 8 ausgenommen, welche bei Gleichstrombogenlicht gemacht wurden.

Die Frequenz ** der der Schieferplatte angelegten Wechselspannung betrug 49,5 Per./sec mit leichten Schwankungen zwischen diesem Werte und 50,0 Per./sec. Die Spannungsangaben sind effektive Spannungswerte.

Die Kurvenform und ihre Amplitude sind scheinbar von zufälligen Umständen abhängig: bei ein und demselben Tropfen können bei sonst gleichen äußeren Umständen, namentlich bei gleichen Effektivwerten der angelegten Wechselspannung und bei gleichen Werten der Einfalls- und Aufnahmswinkel φ und φ_1, mannigfaltigste Kurvenformen erhalten werden. Es genügt, den Tropfen zu entfernen und wiederum zurückzugeben, oder nur umzurühren, um gleich eine von der früheren verschiedene Kurvenform und eine verschiedene Amplitude zum Vorschein zu bringen. Schon geringe

---

* Das verwendete Quecksilber kann als nur mechanisch rein angesehen werden.

** Derselbe Wechselstrom wurde auch im Lichtbogen verwendet.

Erschütterungen der Unterlage genügen hierzu. Die Erscheinung ist dadurch erklärlich, daß die Kurvenform und ihre Amplitude davon abhängen, wie augenblicklich der Tropfen auf der Platte aufliegt, was mit der später zu gebenden Erklärung über die Entstehung der Schwingungen im Einklang steht. Bei Spannungen oberhalb 200 Volt ändern sich mit dem Zeitverlauf sowohl die Kurvenform als auch die Amplitude auch ohne äußere Einflüsse, was durch die gleich zu erwähnenden mechanischen Zitterungen der Tropfen in demselben Sinne erklärlich ist.

Werden die erwähnten äußerlichen mechanischen Einflüsse ausgeschaltet, so läßt sich bei dem gleichen Werte des Einfallswinkels φ eine Abhängigkeit der Amplitude und der Kurvenform von dem Aufnahmswinkel φ_1 (Beobachtungswinkel), von dem Tropfendurchmesser und von dem Spannungswerte feststellen.

Ist $\varphi = \varphi_1$*, so verschwindet die Amplitude, und die Kurve reduziert sich fast auf einen Strich (Fig. 1, *a*; $2r = 6{,}2$ mm, $V = 226$ Volt, $\varphi \doteq \varphi_1 \doteq 31^0$, Vergrößerung $\gamma = 14:3$)**. Eine besonders bei kleineren Tropfen sehr häufig vorkommende Kurvenform weist eine Spitze auf. Ist nun $\varphi_1 > \varphi$, so ist die Spitze nach unten gerichtet (vgl. die drei mittleren Kurven der Fig. 2 sowie die drei untersten der Fig. 5). Bei $\varphi_1 < \varphi$ ist die Lage der Spitze eine verkehrte. In beiden Fällen weist die Spitze von der Tropfenmitte weg, und zwar im ersten Falle gegen die Einfallsseite des Lichtes. Angenähert sinusähnliche Kurvenformen kommen seltener vor (Fig. 1, *e*; $V = 228$ Volt, $2r = 7{,}0$ mm, $\gamma = 10{,}5:3$, $\varphi \doteq 30^0$, $\varphi_1 \doteq 41^0$).

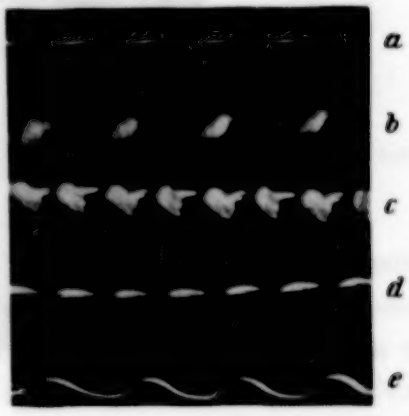


Fig. 1.

Wird das einfallende Licht durch eine Linse auf dem Tropfen konzentriert, so erscheint die Kurve, bei weit ausgezogenen Kohlen, überwiegend bei niederen Spannungen, doppelt (Fig. 1, *d*; $V = 57$ Volt).

Die Abhängigkeit der Kurvenform von der Größe des Beobachtungswinkels ist aus den beiden letzten Kurven der Fig. 2 zu ersehen. Beide

---

* Beide Winkel sind gegen die vertikale Einfallsnormale gerechnet; sie wurden goniometrisch gemessen.

** $2r$ bedeutet den Durchmesser des aufliegenden Tropfens in seiner Äquatorialebene.

sind nacheinander auf demselben Quecksilbertropfen ($2r = 7{,}2$ mm) und bei dem gleichen Einfallswinkel $\varphi \doteq 14^0$ aufgenommen worden; bei der oberen aber betrug der Aufnahmswinkel $\varphi_1 \doteq 30^0$, bei der unteren $\varphi_1 \doteq 27^0$ ($V = 226$ Volt).

Die Amplitude und die Kurvenform hängen außerdem von der Vorgeschichte des Tropfens ab. Bei frischen Tropfen ist die Amplitude größer und das Kurvenbild selbst schärfer. Bei den Tropfen, welche längere Zeit unter Wechselspannung lagen, wird das Kurvenbild undeutlich und verschwommen. Die Aufnahmen *b* und *c* der Fig. 1 sind an einem Tropfen ($2r = 7{,}0$ mm, $V = 226$ Volt, $\varphi \doteq 30^0$, $\varphi_1 \doteq 41^0$,

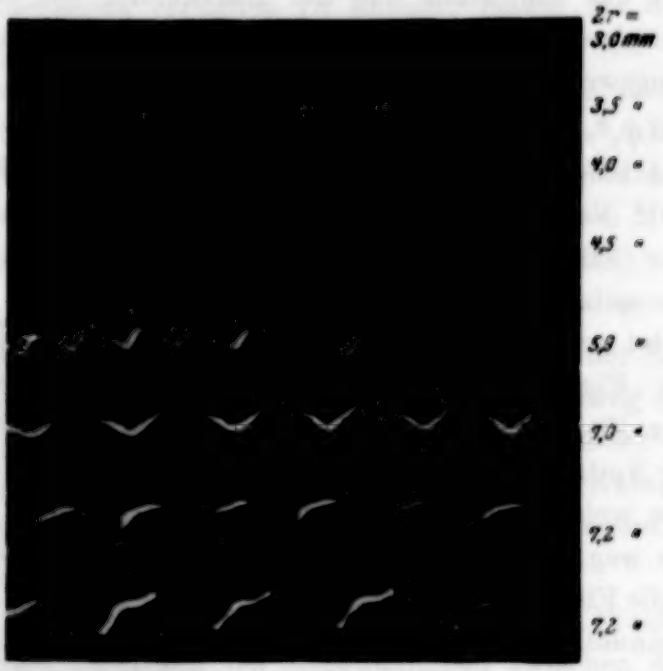


Fig. 2.

$\gamma = 11 : 3$) gemacht worden, welcher 30 und 40 Min. unter Spannung gestanden hatte. Außerdem wird die Amplitude an einem Tropfen kleiner, wenn er vor dem Anlegen der betreffenden Spannung einige Zeit unter einer höheren Spannung gestanden hat.

Beides findet eine Erläuterung in der später zu gebenden Erklärung über die Stelle, wo die Anregung zum Schwingen stattfindet.

In den Fig. 2 und 3 ist die Abhängigkeit der Amplitude von dem Tropfendurchmesser veranschaulicht. Sämtliche Schwingungskurven der Fig. 2 sind bei 226 Volt aufgenommen worden. Die Vergrößerung ist 14 : 3, die dritte von unten ausgenommen, welche aus einer anderen Gruppe der Aufnahmen stammt, wobei $\gamma = 11 : 3$ war. Die Winkel φ und φ_1 hatten

bei allen dieselbe Größe ($\varphi \doteq 14^0$, $\varphi_1 \doteq 30^0$), die letzte ausgenommen, bei welcher, wie oben erwähnt wurde, $\varphi_1 \doteq 27^0$ war.

Die Amplituden* sind an den Negativplatten ausgemessen und auf ihre wahren Größen zurückgeführt worden. In der Fig. 3 sind sie in Abhängigkeit von dem Tropfendurchmesser als Abszissenachse dargestellt. — Die Schwingungskurven an Tropfen von größeren Durchmessern wurden nicht in Betracht gezogen, weil sich bei $2r > 8$ mm der erste kreisförmige Wellenzug der später zu erörternden stehenden Wellen bereits deutlich bemerkbar macht.

Derselbe Tropfen ($2r = 7$ mm) ist allmählich unter verschiedene Spannungswerte zwischen 57 und 398,4 Volt gesetzt worden. Übersteigt die Spannung 300 Volt, so zeigt das Amplitudenbild auf einem ruhenden Schirm allerlei Verzweigungen, welche oberhalb 380 Volt besonders reichlich entwickelt sind. Die bei diesen Spannungen beobachteten Kurvenbilder sind zeitlich ziemlich veränderlich. Sie ergeben meist keine einheitlichen Kurven; das Bild besteht vielmehr aus mehreren unzusammenhängenden Kurvenzweigen, die vielfach miteinander verflochten sind. Mit bloßem Auge bemerkt man auf dem Tropfen zwei bis drei kleinere stielartige Erhebungen, welche die in der Mitte sichtbare umgeben und dabei ihre Stellen ändern. Alle diese Erscheinungen rühren davon her, daß bei diesen Spannungswerten der ganze Quecksilbertropfen in unregelmäßige, mit bloßem Auge bemerkbare Zitterungen gerät. Kleinere Tropfen rollen dabei langsam hin und her oder pendeln um den dünnen Draht, der ihnen die Spannung zuführt. Die Bewegungen des Tropfens erinnern dabei einigermaßen an die langsamen Bewegungen von großen Wassertropfen bei dem Leidenfrostschen Phänomen. — Derartige Zitterungen machen sich mitunter auch bei Spannungen um 226 bis 230 Volt bemerkbar. Davon rühren wahrscheinlich die feinen hellen und dunklen Streifen her, welche oftmals bei dieser Spannung die Kurvenbilder, manchmal in regelmäßigen Abständen, durchqueren (*b* und *c* in der Fig. 1; die ersten fünf Kurven der Fig. 2) und welche vorzugsweise bei kleineren Tropfen erscheinen. Unterhalb von 200 Volt wurden derartige Streifen nicht beobachtet.

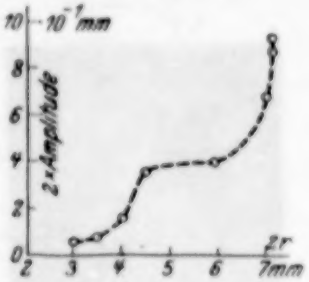


Fig. 3.

In der Fig. 4 sind zwei nacheinander und nebeneinander bei der Spannung 398,2 Volt aufgenommene Amplitudenbilder dargestellt

* Eigentlich sind in der Fig. 3 sowie auch in der Fig. 6 die Doppelwerte der Amplituden, d. h. die Höhen der Kurven, eingetragen.

($2r = 7{,}0$ mm, $\gamma = 12 : 3$, Expositionsdauer 0,02 Sekunden). Die Pfeile zeigen, wo die Hauptteile der beiden Bilder zu trennen sind, weil sich ihre inneren Teile teilweise überdecken. Die auf beiden, links und rechts der Spitze des oberen Pfeiles, sichtbare geschlossene Kurve ist eine bei diesen Spannungen häufige Erscheinung.

In den Fig. 5 und 6 ist die Abhängigkeit der Schwingungskurven von dem Werte der angelegten Wechselspannung dargestellt. Die Aufnahmen sind auf ein und demselben Tropfen unter sonst gleichen Umständen gemacht worden ($2r = 7{,}0$ mm, $\varphi \doteq 30^0$, $\varphi_1 \doteq 41^0$). Die Vergrößerungen sind etwas verschieden und liegen zwischen 9,5 : 3 und 11,0 : 3.

Fig. 4.

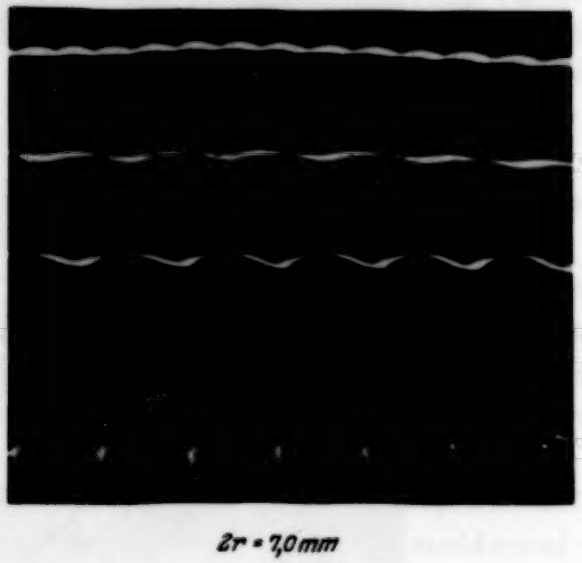


Fig. 5.

Die Amplituden sind ausgemessen und auf ihre wahre Größe zurückgeführt worden und in der Fig. 6 in ihrer Abhängigkeit von dem Spannungswerte dargestellt.

Weder der Verlauf der Kurven in den Fig. 3 und 6 noch die Amplitudenwerte sind als eindeutig anzunehmen, weil die Amplitudenwerte bei den gleichen Spannungswerten bei verschiedenen Tropfen der gleichen Größe in ziemlich weiten Grenzen schwanken. Dies ist auch aus den Fig. 3 und 6 ersichtlich, wenn man die Werte der Amplituden aus beiden Figuren bei 226 Volt und für $2r = 7{,}0$ mm vergleicht, von der Ungleichheit der Winkel φ bzw. φ_1 abgesehen. Zum Vergleich kann auch die bereits erwähnte Kurve *e* der Fig. 1 herangezogen werden, bei welcher die wahre Kurvenhöhe 0,56 mm beträgt ($\varphi \doteq 30^0$, $\varphi_1 \doteq 41^0$).

Die Amplitudenwerte der Schwingungskurven bzw. die hier angegebenen Kurvenhöhen übersteigen vielfach die tatsächlichen Schwingungsamplituden des Tropfenmittelpunktes, soweit diese mit bloßem Auge sichtbar sind. Die doppelte Schwingungsamplitude des Tropfenmittelpunktes ist nämlich nur bei Spannungen oberhalb 350 Volt als eine stielartige, schätzungsweise 0,2 bis 0,4 mm hohe Erhebung einwandfrei bemerkbar. Insbesondere aus der Tatsache, daß die Kurve nur dann erscheint, wenn $\varphi \gtrless \varphi_1$ ist, geht hervor, daß sie keine eigentliche Schwingungskurve des Mittelpunktes darstellt. Sie zeigt vielmehr nur die infolge der sich periodisch ändernden Krümmung der Oberfläche eintretende Gleitung des Einfallspunktes, aus welchem die Strahlen in die Beobachtungsrichtung reflektiert werden.

Dies wird durch die Fig. 7 veranschaulicht. In der Figur sind die vermutlichen Formen der Meridiankurven in der Umgebung des Scheitel-

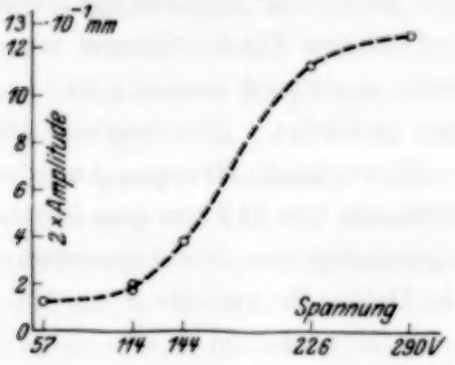


Fig. 6.

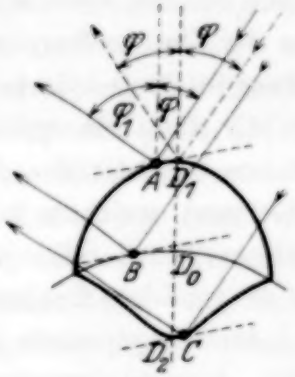


Fig. 7.

punktes der schwingenden Tropfenoberfläche in ihren Hauptlagen während einer Schwingung, sowie auch die davon in den Richtungen φ und φ_1 reflektierten Strahlen dargestellt. Dabei wurde zur Vereinfachung die ruhende Quecksilberoberfläche in dieser Umgebung als kugelförmig angenommen. Die obere und die untere Kurve sind durch die Überlagerung der Halbwellen einer Sinuslinie auf den Kreisbogen von entsprechender Länge erhalten, wobei die weitere Annahme gemacht wurde, daß die Elongationen senkrecht zur ruhenden Oberfläche erfolgen. Wie aus der Figur ersichtlich ist, werden bei $\varphi_1 = \varphi$ während des ganzen Verlaufes der Schwingung nur solche Strahlen in der Beobachtungsrichtung reflektiert, deren Einfallspunkt der jeweilige Scheitelpunkt D ist. In dem Falle $\varphi_1 > \varphi$ dagegen gleitet der Einfallspunkt der in der Richtung φ_1 reflektierten Strahlen während einer Schwingung zwischen den Punkten A, B und C hin und her.

II. Stehende Wellen an großen Tropfen.

Der Quecksilbertropfen wurde mit beinahe parallelem Lichte eines zwischen nahe gehaltenen Kohlen brennenden Wechselstromlichtbogens unter Einfallswinkeln von 45° bis 20° belichtet. Das einfallende Licht war so weit parallel, daß durch den mittleren Teil des Kondensors ein scharfes Kraterbild an einer 11 m entfernten Wand entworfen wurde. Die Beobachtung erfolgte im Reflexionswinkel. Zur Beobachtung diente die Mattscheibe des erwähnten photographischen Apparates, dessen Objektiv dabei nur durch eine ihm in einem Abstande von 126 mm vorgeschaltete und mit ihm fest verbundene Vorsatzlinse ($j = +8$ Dioptrien) verstärkt war. Die Messungen erfolgten mit Hilfe eines anderen photographischen Apparates, dessen Balg um mehr als 56 cm ausziehbar ist. Für die Meßzwecke war die Eigenschaft des Apparates besonders willkommen, daß bei der Bildeinstellung das Objektiv feststeht, während die rückwärtige Wand mit der Mattscheibe verschoben wird. Der Apparat lag horizontal; das von der Quecksilberoberfläche reflektierte Strahlenbündel wurde mit Hilfe eines totalreflektierenden Prismas horizontal gemacht und auf das als Objektiv dienende optische System geworfen. Dies bestand aus dem eigentlichen Objektiv des Apparates (Steinheil, Gruppen-Antiplanet 5; $F = 270$ mm), welchem in einem Abstande von 119 mm eine feststehende Vorsatzlinse ($j = +8$ Dioptrien) vorgeschoben war. Die Ausmessung ergab für das so gebildete System folgende Daten: Brennweite $F = 136{,}0$ mm, Abstand der Hauptpunkte $H_1 H_2 = -70{,}1$ mm.

Wird der schwingende Tropfen nur mit Hilfe des photographischen Objektives abgebildet, so ist bloß ein kleiner Teil des Wellenbildes um die Tropfenmitte sichtbar. Der Zweck der vorgeschobenen Vorsatzlinse besteht einerseits darin, einen größeren Teil der reflektierten Strahlen aufzufangen, wodurch das Wellenbild beträchtlich erweitert wird. Das sichtbare Wellenbild umfaßt aber auch in diesem Falle nicht die ganze Tropfenoberfläche. In den reproduzierten Aufnahmen der Fig. 8 an kreisförmigen Tropfen beträgt der horizontale Durchmesser des Wellenbildes 0,46 bis 0,60 des horizontalen Durchmessers des Tropfenbildes. — Übrigens bedecken die stehenden Wellen auch bei einer direkten Beobachtung nie die ganze Oberfläche des Tropfens. Der wirkliche relative Durchmesser der mit stehenden Wellen bedeckten Oberfläche wurde nicht gemessen; er dürfte aber die obigen Zahlen wenig übersteigen. Seine relative Größe ist bei verschiedenen großen Tropfen verschieden; darauf wird später eingegangen werden. Die Amplitude der einzelnen Wellenzüge nimmt mit zunehmender Entfernung von der Tropfenmitte sichtlich ab.

Durch die Verwendung der vorgeschobenen Vorsatzlinse wird andererseits erreicht, daß der zur Bildseite gehörende Hauptpunkt des Systems weit nach vorn vorgeschoben wird, wodurch es ermöglicht ist, vergrößerte Aufnahmen schon mit dem halbwegs ausgezogenen Balge zu erhalten.

1. Die Form des Wellenbildes hängt von der jeweiligen Form des Quecksilbertropfens ab. Bei genau kreisförmigen Tropfen besteht das Wellenbild aus leuchtenden Kreisen, welche einen leuchtenden Punkt in der Mitte umfassen. Schon bei geringen Abweichungen von der geometrischen Kreisform erscheint aber das zwischen dem innersten Kreise und dem leuchtenden Mittelpunkte liegende dunklere Feld von einem oder zwei gegeneinander senkrechten, leuchtenden Durchmessern durchquert. Hierher gehören die in Fig. 8 reproduzierten Wellenbilder a und a_1 ($2r = 31$ mm, $\gamma = 1{,}9 : 1$ und $2{,}4 : 1$), b ($2r = 28$ mm, $\gamma = 2{,}0 : 1$), c ($2r = 28$ mm, $\gamma = 2{,}0 : 1$), j ($2r = 27{,}5$ mm, $\gamma = 4{,}8 : 1$). Bei größeren Abweichungen erscheinen um die Mitte unregelmäßige Kräuselungen. — Die Abb. d und e der Fig. 8 stellen die Wellenbilder an freistehenden elliptischen Tropfen dar. Die Abb. d ist ein Teil des Wellenbildes einer größeren ($2a = 43$ mm, $2b = 33$ mm, $\gamma = 1{,}6 : 1$), die Abb. e das ganze Wellenbild einer kleineren Ellipse ($2a = 28$ mm, $2b = 23$ mm, $\gamma = 1{,}9 : 1$). Die Ellipse der Abb. f war durch eine aus Papier ausgeschnittene elliptische Schablone begrenzt ($2a = 28$ mm, $2b = 21$ mm, $\gamma = 1{,}7 : 1$). Die durch Gewichte beschwerte Schablone war in solcher Höhe über der Schieferplatte angebracht, daß sie den Quecksilbertropfen knapp unterhalb seiner Äquatorialebene berührte. Auf dieselbe Weise wurden quadratische und dreieckige Quecksilbertropfen mit abgestumpften Ecken erhalten. In allen diesen Fällen bestehen die Wellenbilder aus wirren Kräuselungen, deren Aussehen sich von einem Fall zum anderen ändert. Es läßt sich jedoch in den beiden letzteren Beispielen eine im allgemeinen zu den Seiten der geometrischen Figur parallele Anordnung feststellen (Abb. g: Quadrat, $a = 30$ mm, $\gamma = 1{,}6 : 1$; Abb. h, gleichseitiges Dreieck, $a = 35$ mm, $\gamma = 1{,}4 : 1$). Aus ähnlichen unregelmäßigen Kräuselungen besteht auch das Wellenbild einer langgezogenen frei stehenden Ellipse. — In den Abb. d, e, f lag die Hauptachse der Ellipse in der Einfallsebene*. Den Kreismittelpunkt ausgenommen, ist auf den Bildern keiner der geometrisch ausgezeichneten Punkte zu erkennen. Bei allen Aufnahmen betrug der Wert der angelegten Wechselspannung 226 bis 230 Volt.

* Ihr entspricht die vertikale Gerade durch die Bildermitte.

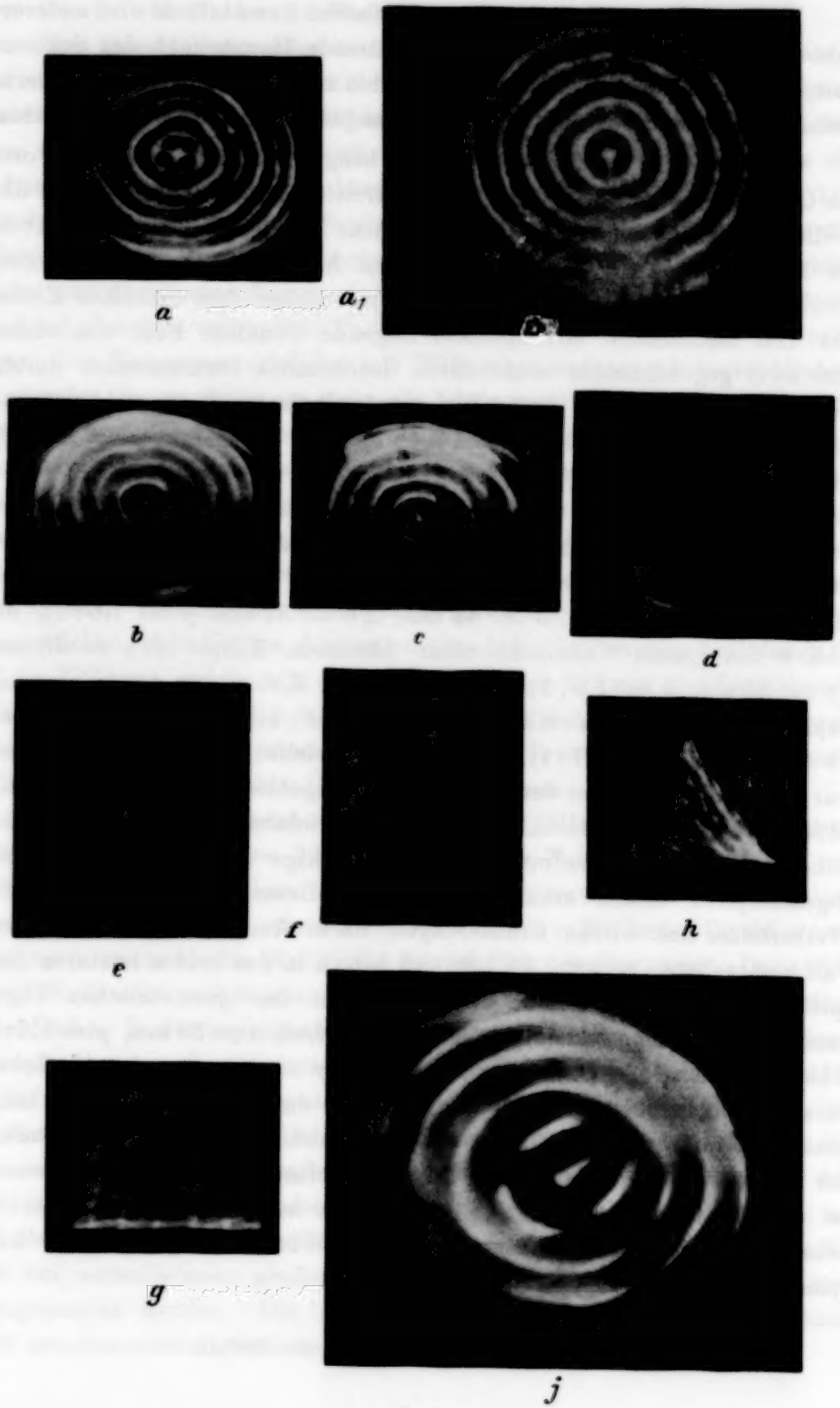


Fig. 8.

Das Aussehen eines Wellenbildes bei diesen Spannungswerten und unterhalb davon ist zeitlich sehr beständig; erst nach geraumer Zeit können merkliche Änderungen festgestellt werden. Bei Spannungen oberhalb 300 Volt, insbesondere oberhalb 390 Volt, ist das Wellenbild schnellen Änderungen unterworfen.

2. Der Ursprung der Schwingungsbewegung. Die ursprüngliche Schwingungsquelle liegt am unteren Rande der freien Quecksilberoberfläche, wo die Berührung zwischen dem Quecksilber und der Schieferplatte eben aufhört. Die unmittelbar benachbarte engste äußere Umgebung dieser Kontaktgrenze unterliegt nämlich im Laufe einer Halbwelle der Wechselspannung einer periodisch wechselnden elektrostatischen Anziehung und gerät dadurch in eine synchrone Schwingung. Diese Erklärung hat auch G. Neidl bezüglich der von ihm beobachteten Erscheinung angegeben*.

Es gelang mir, diese Erklärung durch einige Versuche zu bekräftigen. — Hat ein Quecksilbertropfen längere Zeit unter Wechselspannung gelegen, so erscheint nach seiner Entfernung an der betreffenden Stelle der Schieferplatte ein grauer Fleck von adsorbiertem Quecksilber. Kommt nun ein gegen den ursprünglichen kleinerer Quecksilbertropfen an dieselbe Stelle derart zu liegen, daß er über den Rand des grauen Fleckes nirgends hinausgeht, so kommt auch bei erhöhter Wechselspannung keine Schwingung zustande: auf der Quecksilberoberfläche erscheinen keine stehenden Wellen. Wird aber der Tropfen so weit seitwärts verschoben, daß ein Teil seines Randes außerhalb des grauen Fleckes zu liegen kommt, so setzen die Schwingungen mit fast unverminderter Stärke ein.

Die Schieferplatte in der Nähe eines schwingenden Tropfens wird mit einem Tropfen Alkohol benetzt. Der Alkohol verbreitet sich allmählich auf der Platte, und hat er den Quecksilbertropfen erreicht, so kriecht er um seinen Rand langsam herum. In dem Maße, wie die Benetzung des Randes fortschreitet, werden die stehenden Wellen immer kleiner; sie verschwinden vollständig, wenn der Alkohol um den ganzen Rand herumgekrochen ist. Sehr kleine Mengen Alkohol genügen hierzu. Die stehenden Wellen erscheinen auch unter erhöhter Spannung nicht wieder, bis der Alkohol ganz verdampft ist.

Daß die periodisch wechselnde Anziehung der innerhalb des Randes liegenden Teile von Quecksilber, wo unmittelbare Berührung zwischen

* G. Neidl, l. c.

diesem und der Platte stattfindet, hierbei nicht mitspielt, geht daraus hervor, daß die stehenden Wellen auch dann aussetzen, wenn der mittlere Teil des grauen Fleckes entfernt wird und der Rand eines gegen den ursprünglichen kleineren Tropfens ganz auf dem zurückgebliebenen ringförmigen Reste des grauen Fleckes liegt.

Die stehenden Wellen werden auf die übliche Weise durch Interferenz der vorrückenden Wellen mit den nach der Reflexion am freien Rande des Tropfens in der entgegengesetzten Richtung fortschreitenden hervorgebracht.

3. Die Bildarten. Je nach der Stelle, wo sie erscheinen, sowie auch nach der Art und Weise, wie sie zustande kommen, sind drei Bildarten zu unterscheiden.

Wird ein kleiner Schirm aus durchlässigem Papier im reflektierten Strahlenbündel von der Quecksilberoberfläche an allmählich hinaufbewegt, so beginnt an ihm, von einer gewissen Entfernung an, ein Bild zu erscheinen, welches aus hellen Kurven besteht, z. B. bei einem kreisförmigen Tropfen aus hellen konzentrischen Kreisen um einen hellen Mittelpunkt. Das Bild erreicht in einer gewissen Entfernung von der Tropfenoberfläche seine größte Schärfe, es behält sie aber auf einer ziemlich langen Strecke, so daß es Schwierigkeiten verursacht, den Ort der größten Schärfe zweifellos zu bestimmen. In der unmittelbaren Nähe des schwingenden Tropfens, insbesondere bei kleinen Spannungswerten, ist kein Bild oder nur sehr verwaschene Konturen davon zu sehen. Auch in größeren Abständen wird das Bild undeutlich und verwaschen. Diese Bildart wird im folgenden als direktes Bild bezeichnet.

Der Abstand des direkten Bildes von der Quecksilberoberfläche hängt bei demselben Tropfen von der Höhe der angelegten Spannung ab, und zwar nimmt er bei zunehmender Spannung ab. Es wurden z. B. an einem Tropfen ($2r = 27$ mm) folgende Bildabstände gemessen:

Tabelle 1.

Effektive Wechselspannung . . . Volt	57	114	228	395
Bildabstand . . . . . mm	> 80	49,1	18,7	2,1

Das Bild bei 57 Volt ist sehr verwaschen, weshalb seine Bildweite nach der Bildschärfe schwer zu bestimmen ist.

Diesen Zahlen kann aber bloß ein relativer Wert zugemessen werden, weil die Bildweiten bei verschieden großen Tropfen unter der gleichen Spannung ungleich groß sind. Im vorliegenden Falle war der Tropfen absichtlich so gewählt, daß die Bildabstände groß waren, um den Bild-

abstand bei 395 Volt mit größerer Sicherheit messen zu können. Bei dieser Spannung nämlich ist der Bildabstand meistens kleiner als 1 mm.

Eine positive Linse oder ein solches Linsensystem entwirft gleichzeitig zwei Bilder in verschiedenen Bildweiten. Wird die Oberfläche des Tropfens zwecks ihrer Sichtbarmachung leicht mit Lykopodium bestreut, und wird ein scharfes Bild der ruhenden Oberfläche entworfen, so bemerkt man, daß keines der erwähnten Bilder in der Bildweite der ruhenden Oberfläche erscheint. Das eine der Bilder erscheint in einer gegen diese kleineren Bildweite, das andere in einer größeren. Wird die Gegenstandsweite von der Oberfläche derart gewählt, daß das optische System ein vergrößertes Bild ergibt, so wird der gegenseitige Abstand der zwei Bilder bzw. ihre Entfernung von der Stelle des Oberflächenbildes beträchtlich. Im folgenden wird das Wellenbild mit der kleineren Bildweite als das vordere, das andere als das rückwärtige Bild bezeichnet. Das rückwärtige Bild ist dabei, selbstredend, mehr vergrößert als das vordere. Die Abb. a und a_1 in der Fig. 8 stellen das vordere (a) und das rückwärtige (a_1) Wellenbild von ein und demselben Tropfen dar. Mit Ausnahme von a_1 sind alle Abbildungen in der Fig. 8 vordere Bilder.

Wird der Tropfen mit einem Wechselstromlichtbogen belichtet, so erscheinen einzelne Wellenzüge in verschiedenen Lichtstärken. Diesbezüglich können die Wellenbilder bei kreisförmigen Tropfen in drei Gruppen eingeteilt werden: entweder haben alle Wellenzüge die gleiche Lichtstärke (Typus A), oder es folgen sich von der Mitte an weiß leuchtende und rötlich leuchtende Wellenzüge abwechselnd nacheinander. In der letzteren Gruppe sind zwei weitere Typen zu unterscheiden: entweder erscheinen im vorderen Bilde die Kreismitte (im folgenden als nullter Wellenzug bezeichnet) sowie die darauf folgenden geradzahligen Wellenzüge ständig rötlich und die dazwischenliegenden ungeradzahligen ständig weiß, oder die Lichtstärken- und Farbenverteilung ist eine umgekehrte, d. h. im vorderen Bilde sind die Kreismitte und die geradzahligen Wellenzüge weiß, die ungeradzahligen dagegen rötlich. Die Wellenbilder, in denen die erstbeschriebene Farbenverteilung vorkommt, werden im folgenden als Wellenbilder vom Typus B bezeichnet. Die der zuletzt beschriebenen Farbenverteilung entsprechenden Bilder werden Wellenbilder vom Typus C genannt.

Die erwähnten Unterschiede in der Farben- und in der Lichtstärkenverteilung kommen auch an den Wellenbildern anders geformter Tropfen zum Vorschein. In diesen Fällen aber ist die Reihenfolge der rötlichen und der weißlichen Wellenzüge, insbesondere bei den Kräuselungen, keine

so einfache. Nur bei kreisähnlichen Ellipsen entspricht die Reihenfolge der quer zur kleineren Ellipsenachse liegenden, gegeneinander parallelen Wellenzüge derjenigen bei den kreisförmigen Tropfen beschriebenen. Diese Erscheinung ist an allen Reproduktionen der Fig. 8 erkennbar, die Abb. *b* und *c* ausgenommen, welche bei Gleichstromlichtbogen gemacht wurden.

Bei Wellenbildern der Typen B und C ist nun die Reihenfolge der lichtstärkeren und der lichtschwächeren (bzw. der weißen und der rötlichen) Wellenzüge im rückwärtigen Bilde eine entgegengesetzte wie diejenige im dazugehörigen vorderen Bilde. Gehört demnach das vordere Bild dem Typus B an, so ist das rückwärtige vom Typus C, und umgekehrt. Andererseits gehört immer das direkte Bild demselben Typus an, welchem das rückwärtige Bild entspricht. Im folgenden werden die Quecksilbertropfen bezüglich der ihnen entsprechenden Typen von Wellenbildern nach dem Typus ihres vorderen Bildes eingeteilt.

Berechnet man bei einem Tropfen aus der beobachteten Bildweite des rückwärtigen Bildes die entsprechende Gegenstandsweite, und zieht man die letztere von der Gegenstandsweite der Quecksilberoberfläche ab, so ist die erhaltene Differenz dem Abstande des direkten Bildes von der Quecksilberoberfläche gleich. Daraus sowie auch aus der erwähnten Übereinstimmung bezüglich der Bildtypen ergibt sich zwischen dem rückwärtigen und dem direkten Bilde folgende einfache Beziehung:

Das rückwärtige Bild ist die durch das Objektivsystem entworfene optische Abbildung des direkten Bildes als Objektes.

Diese Beziehung ist unmittelbar nachweisbar. Fängt man nämlich einen Teil des direkten Bildes auf einem durchlässigen Papierschirmchen scharf auf und entwirft mit Hilfe des Objektivsystems ein scharfes Bild des Schirmchens, so erscheint in derselben Bildweite gleichzeitig mit diesem Bilde auch das rückwärtige Bild in dem von dem Schirmchen unbedeckten Teile. Die Übereinstimmung ist so gut, daß sich die Wellenzüge des rückwärtigen Bildes auf dem Papierschirme genau und ungestört fortsetzen.

Sowohl die im vorderen als auch die im rückwärtigen Bilde erscheinenden Wellenzüge stellen die Schwingungsbäuche der stehenden Wellen dar. Die Schwingungsknoten werden nicht abgebildet. Dies folgt insbesondere daher, daß bei kreisförmigen Tropfen die Tropfenmitte, als der Ort der heftigsten Bewegung, sowohl am vorderen als auch

am rückwärtigen Bild abgebildet wird. Dieselbe Folgerung ergibt sich auch aus dem weiter unten Gesagten.

Betrachtet man bei einer starken Vergrößerung ($\gamma > 5$) das vordere oder das rückwärtige Bild eines mit starken Amplituden schwingenden Tropfens durch eine zur Schwingungsfrequenz synchron rotierende stroboskopische Scheibe, oder läßt man das von dem schwingenden Tropfen reflektierte Strahlenbündel durch die stroboskopische Scheibe hindurchgehen, so erscheinen im Bilde entweder nur die geradzahligen oder nur die ungeradzahligen Wellenzüge. Bei mangelnder Synchronisierung erscheinen abwechselnd bald die einen, bald die anderen. Bei Bildern vom Typus B oder C und bei der Belichtung mit einem Wechselstromlichtbogen unterscheiden sich dabei die einen von den anderen durch ihre Lichtstärken und Farben. Fängt man auf einem Schirme nur die eine Hälfte des vorderen Bildes und auf einem weiter entfernten die andere Hälfte als rückwärtiges Bild auf, und sind dabei in einem Augenblicke beispielsweise am vorderen Bilde die geradzahligen Wellenzüge sichtbar, so erscheinen gleichzeitig am rückwärtigen Bilde nur die ungeradzahligen Wellenzüge.

Nun entsteht das direkte Bild erst von einem bestimmten Abstande von der Tropfenoberfläche an. Andererseits hängt der seiner größten Schärfe entsprechende Abstand von der Schwingungsamplitude ab, sei es, daß die Größe der letzteren durch die Höhe der angelegten Spannung oder durch den Tropfendurchmesser bedingt wird. Folglich entsteht das direkte Bild dadurch, daß die Wellentäler als Ringe von konkaven zylindrischen Spiegeln wirken, wobei ihre Krümmung von der Amplitude bzw. von der augenblicklichen Elongation abhängt. Die hellen Wellenzüge des direkten Bildes sind also nur eine Reihenfolge der in den Brennebenen dieser konkaven Spiegelringe erzeugten reellen Bilder des Lichtbogenkraters.

Aus dem zuvor Gesagten ergibt sich dann bezüglich des rückwärtigen Bildes folgendes:

Das rückwärtige Bild entspricht den Welleptälern des schwingenden Tropfens. Seine geradzahligen und die ungeradzahligen Wellenzüge entstehen zu verschiedenen Augenblicken, welche gegeneinander um $\frac{1}{200} = \frac{1}{4.50}$ sec verschoben sind, wenn man die Frequenz der dem Quecksilbertropfen angelegten und der zur Speisung des Lichtbogens verwendeten Wechselspannung 50 Per./sec gleichsetzt. Diese

Verschiebung dürfte also im allgemeinen Falle $\frac{1}{4f}$ sec betragen, wenn man mit f die Frequenz bezeichnet.

Da nun die Lichtstärkenverteilung im vorderen Bilde wiederum ihrerseits auf eine zeitliche Verschiebung um $\frac{1}{200}$ sec zwischen diesem und dem rückwärtigen Bilde hinweist, so ist daraus der Schluß zu ziehen, daß das vordere Bild den Wellenbergen der stehenden Wellen entspricht.

Diese Schlußfolgerungen finden im folgenden weitere Bestätigungen.

4. Schwingungsdauer und Phasenverschiebung. Aus den an kleinen Tropfen erhaltenen Schwingungskurven können keine klaren Schlüsse weder bezüglich der Schwingungsdauer, noch bezüglich der Phasenverschiebung der Schwingung gegen die Halbwelle des Lichtbogenstromes gezogen werden. Die in der Fig. 9 dargestellten Aufnahmen, sowie die danach gezeichneten Kurven der Fig. 10, geben darüber einen vollen Aufschluß. Sie geben gleichzeitig eine Erklärung für die drei nach den Lichtunterschieden eingeführten Bildertypen.

Die Aufnahmen der Fig. 9 sind aus den vorderen Bildern von drei verschieden großen, genau kreisförmigen Tropfen ($2r = 16{,}4$ mm, $2r = 18{,}2$ mm, $2r = 21{,}2$ mm) in der Weise erhalten worden, daß von dem schwingenden Tropfen nur der in der Einfallsebene des Lichtes liegende Durchmesser durch einen Spalt (0,5 mm) mit Wechselstromlichtbogen belichtet und dann der photographische Apparat senkrecht zur Einfallsebene gedreht wurde. Das Wellenbild des ersten Tropfens gehörte dem Typus A, dasjenige des zweiten Tropfens dem Typus B und dasjenige des dritten Tropfens dem Typus C an. In allen drei Fällen betrug die Höhe der angelegten Wechselspannung 228 Volt. Die Vergrößerungen sind: $\gamma_1 = 13:3$, $\gamma_2 = \gamma_3 = 12:3$. Die Ziffern bedeuten die Ordnungszahlen der Wellenzüge, wobei der leuchtende Kreismittelpunkt als nullter Wellenzug mitgerechnet wird.

Der schwingende Durchmesser kann offenbar das Licht in seiner ganzen Länge gleichmäßig reflektieren, folglich als eine in der Einfallsebene* liegende Gerade nur in dem Augenblick abgebildet werden, wenn alle Punkte des schwingenden Tropfens durch ihre Ruhelage hindurchgehen. In allen drei Aufnahmen der Fig. 9 ist der Durchmesser während jeder Halbwelle des Stromes zweimal abgebildet, und zwar entspricht in der ersten Aufnahme das eine der Durchmesserbilder dem Strommaximum, das andere dem Nullwerte des Stromes. Das letztere ist in der Negativ-

* In den Aufnahmen vertikal von oben nach unten.

platte deutlich erschienen; in der vorliegenden Kopie sind wegen starker Kontraste nur Spuren davon sichtbar. In der zweiten und in der dritten Aufnahme der Fig. 9 sind innerhalb einer Stromhalbwelle beide Durchmesserbilder deutlich sichtbar, und zwar liegen sie beiderseits des Strommaximums in ungefähr gleichen Entfernungen, welche einem Zeitraume von $\frac{1}{400}$ sec entsprechen. Andererseits unterscheiden sich in den Aufnahmen die Wellenberge, welche nach der vorigen Annahme im vorderen Bilde zur Abbildung gelangen, durch die Schärfe der ihnen entsprechenden horizontalen Striche von den Wellentälern, welche unscharfe und verwaschene Striche ergeben haben. Nun fallen in der ersten Aufnahme sowohl die Wellenberge der geradzahligen als auch die Wellenberge der ungeradzahligen Wellenzüge in den Zeitraum, wo der Lichtbogen brannte, und zwar lagen in dem vorliegenden Falle die ersten vor, die letzteren hinter dem Strommaximum. Damit ist die gleichmäßige Lichtintensität der Wellenzüge in den dem Typus A gehörenden Wellenbildern erklärt. In der zweiten Aufnahme (Typus B) fallen die Wellenberge der geradzahligen Wellenzüge mit den Zeitpunkten der Nullwerte des Stromes zusammen, als nur die rotglühenden Kohlen rötliches Licht aussendeten. Die Wellenberge der ungeradzahligen Wellenzüge fallen dagegen mit den Zeitpunkten der Strommaxima zusammen. Die dritte Aufnahme (Typus C) zeigt eben den umgekehrten Fall: die Wellenberge der geradzahligen Wellenzüge fallen mit den Zeitpunkten der Strommaxima, die Wellenberge der ungeradzahligen Wellenzüge mit den Zeitpunkten der Stromnullwerte zusammen.

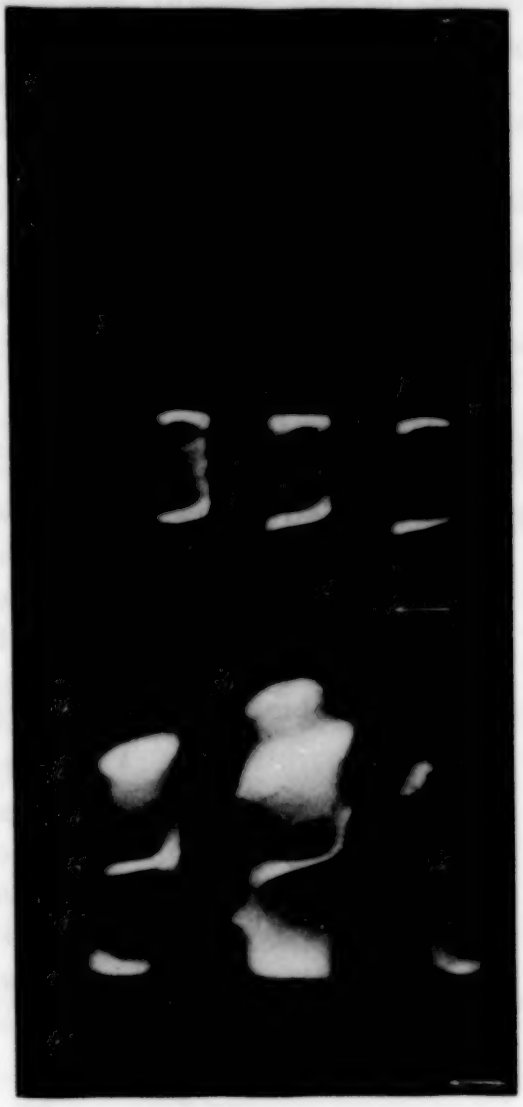


Fig. 9.

Folglich stellen die drei erwähnten Bildertypen gleichzeitig drei verschiedene Werte der Phasenverschiebungen der Schwingungen gegen die Halbwelle des Stromes dar.

In der Fig. 10 sind die aus der Fig. 9 zu ziehenden Folgerungen bezüglich der Schwingungsdauer und der Schwingungsphasen der stehenden Wellen, auf die Schwingungen des Lichtbogenstromes (gestrichelte Kurve i) bezogen, zusammengestellt. Die Ziffern bedeuten auch hier die Ordnungszahlen der Wellenzüge.

Es ergibt sich insbesondere folgendes:

a) Die Periodendauer der Quecksilberschwingungen beträgt $\frac{1}{100}$ sec (genauer $\frac{1}{99}$ sec); im allgemeinen ist $T = \frac{1}{2f}$ sec, wenn man mit f die Frequenz der angelegten Wechselspannung bezeichnet.

b) Der gegenseitige Abstand von zwei benachbarten Wellenzügen entspricht einer halben Wellenlänge.

Daraus folgt weiter, daß die in einem günstigen Augenblick mit der Expositionszeit $t = \frac{1}{4f}$, bzw. im vorliegenden Falle $t = \frac{1}{200}$ sec, und bei genügender Vergrößerung gemachten Aufnahmen den Schwingungsvorgang während einer Zeitdauer richtig wiedergeben, die kürzer als die halbe Periode der Schwingung ist, wenn dabei Wechselstrombogenbelichtung verwendet wird. Hierher gehört die bereits erwähnte Aufnahme j in Fig. 8, welche mit der Expositionsdauer $t = \frac{1}{200}$ sec und bei Wechselstrombogenbelichtung erhalten wurde (vorderes Bild). Die Aufnahme c in Fig. 8 ist auch mit der Expositionsdauer $t = \frac{1}{200}$ sec, aber bei Gleichstrombogenbelichtung, erhalten worden.

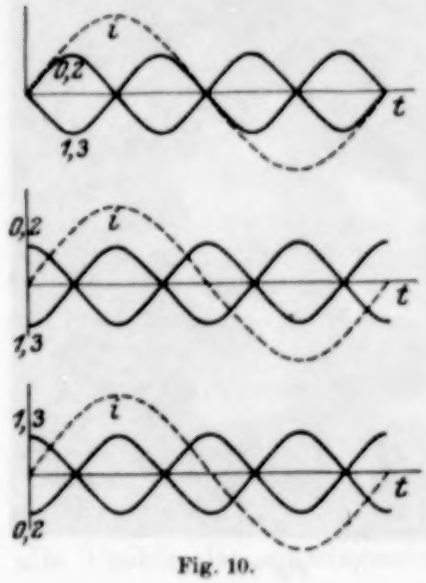


Fig. 10.

Die Aufnahme j ($\gamma = 4{,}8 : 1$) gibt den komplizierten Schwingungszustand eines kreisförmigen Tropfens ($2r = 27{,}5$ mm) wieder, dessen Wellenbild infolge geringer Abweichungen von der genauen Kreisform zwei gegeneinander senkrechte diametrale Wellenzüge innerhalb des ersten Wellenkreises aufwies. Die Wellenberge unterscheiden sich auch hier durch ihre Schärfe von den verwaschen erscheinenden Wellentälern. Der erste Wellenzug ist deutlich in drei

Wellenberge und in ebenso viele Wellentäler zerfallen, zwischen welchen sechs Schwingungsknoten zu vermuten sind. Der zweite Wellenzug weist dagegen vier Wellenberge und vier Wellentäler auf*. An den diametralen Wellenzügen sind deutlich ein Wellenberg und ein ihm gegenüberliegendes Wellental erschienen, während sich die zwei senkrecht dazu liegenden in einer mittleren Elongation zu befinden scheinen.

5. Der Einfluß des Durchmessers bei kreisförmigen Tropfen. Sowohl die Amplitudengröße als auch der Typus der Lichtstärkenverteilung, folglich auch der erwähnte Phasenunterschied, hängen von der Tropfengröße ab. Dies rührt davon her, daß die Schwingungsquelle nicht als ein freier Punkt schwingt, sondern ihre Schwingung von den am freien Rande des Tropfens reflektierten Wellen vielfach beeinflußt wird. Es gibt bestimmte Werte des Durchmessers, bei denen auch bei 230 Volt Spannung keine oder fast keine Bildung von stehenden Wellen zu bemerken ist, andere Durchmesserwerte dagegen, wo die Amplituden ein relatives Maximum erreichen.

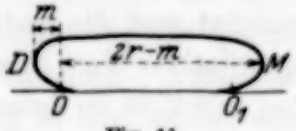


Fig. 11.

Soweit nur diametrale Reflexionen berücksichtigt werden, kann die Erscheinung leicht mathematisch verfolgt werden (Fig. 11). Die von der Schwingungsquelle O fortgepflanzte und bei M reflektierte Welle

$$y_1 = s \cdot \cos 2\pi \cdot \left[\frac{t}{T} - \frac{2(2r-m)}{\lambda}\right]$$

interferiert in O mit der im Augenblick t in O stattfindenden Schwingung:

$$y_0 = s \cdot \cos 2\pi \frac{t}{T}.$$

Das Ergebnis der Interferenz ist

$$Y = 2s \cdot \cos 2\pi \left(\frac{t}{T} - \frac{2r-m}{\lambda}\right) \cdot \cos \frac{2\pi(2r-m)}{\lambda}, \qquad (1)$$

woraus sich Maxima für die Durchmesserwerte $2r = 2n\frac{\lambda}{4} + m$ ergeben. Dagegen ist für die Werte $2r = (2n+1)\frac{\lambda}{4} + m$ ständig $Y = 0$. Nun kann als Mittelwert der bei 230 Volt beobachteten Wellenlängen (= Durchmesser des ersten Wellenzuges) $\lambda = 3{,}1$ mm, folglich $\frac{\lambda}{4} = 0{,}78$ mm gesetzt werden. Andererseits ist $m \doteq 0{,}8$ mm $\doteq \frac{\lambda}{4}$. Folglich sollten

* Nach dem Negativbilde.

angenähert die Maxima für $2r \doteq (2n + 1) \cdot \frac{\lambda}{4}$, die Nullwerte der Amplitude der Schwingungsquelle für $2r \doteq (2n + 2) \cdot \frac{\lambda}{4}$ eintreten.

Die Interferenz der aus O_1 fortschreitenden mit der von dort fortgepflanzten und in D reflektierten Welle übt keinen Einfluß auf die Schwingungen des Punktes O aus. Die sich daraus nämlich ergebende stehende Welle hat wegen $m \doteq \frac{\lambda}{4}$ in der Umgebung des Quellpunktes O ständig ihren Knotenpunkt.

Soweit die Gleichung (1) nur die diametralen Reflexionen berücksichtigt und die anderweitigen unberücksichtigt läßt, kann ihr nur ein qualitativer Wert beigemessen werden. Die experimentelle Prüfung wurde bei 228 Volt im Intervall zwischen $2r = 13{,}5$ mm und $2r = 19{,}0$ mm derart vorgenommen, daß der Quecksilbertropfen vom Durchmesser $2r = 13{,}5$ mm an allmählich vergrößert wurde, indem ihm kleine Tropfen vom Durchmesser $2r = 2{,}9$ mm allmählich hinzugefügt wurden. Dadurch vergrößerte sich sein Durchmesser jedesmal um etwas mehr als 0,1 mm. Das Wellenbild wurde auf die übliche Weise beobachtet. Anstatt der Amplitude, welche sich einer unmittelbaren Messung entzieht, wurde die Bildweite β des ersten Wellenzuges des direkten Bildes gemessen, d. h. eine der Amplitude des betreffenden Wellenzuges umgekehrt proportionale Größe (vgl. den Abschnitt 8).

Die Formel (1) ergibt für das genannte Intervall vier Nullwerte und drei dazwischenliegende Maxima. Die Beobachtung ergab dagegen zwei Nullwerte (eigentlich Minima) ($2r = 13{,}7$ mm, Bildweite $\beta = 31$ mm, Bildtypus B; $2r = 17{,}5$ mm, $\beta = 29$ mm, Typus B) mit einem relativen Minimum bei $2r = 16{,}0$ mm ($\beta = 8$ mm). Es zeigten sich zwei ausgesprochene Maxima ($2r = 14{,}9$ mm, $\beta = 2{,}5$ mm, Typus C; $2r = 16{,}7$ mm, $\beta = 2{,}5$ mm, Typus B). Außerdem ergaben sich zwei Werte der Durchmesser ($2r = 14{,}0$ mm, $2r = 16{,}5$ mm), wobei ein Übergang in den Bildtypus A mit mittelgroßen Amplituden ($\beta = 5$ mm) eintrat. — In den Minimis bestand das Wellenbild nur aus dem schwach leuchtenden Mittelpunkt und einem unscharfen und schwach hervortretenden Bilde des ersten ungeradzahligen Wellenzuges. In einzelnen nicht genauer untersuchten Fällen sind dagegen die Minima so genau erreicht worden, daß die Schwingung vollständig verschwunden war. Bei der allmählichen Annäherung an ein Maximum nimmt nicht nur die Anzahl der zum Vorschein kommenden Wellenzüge, sondern auch ihre Bildschärfe zu. Der Übergang aus dem

einen Typus in einen anderen vollzieht sich allmählich, woraus auf allmähliche Änderungen der Beträge der Phasenunterschiede zu schließen ist.

In der Umgebung der Durchmesserwerte, bei denen der Übergang in den Bildtypus *A* stattfindet, sind zwei sich sehr selten einstellende Bildtypen beobachtet worden. Der eine besteht darin, daß die Mitte des Wellenbildes eines kreisförmigen Tropfens dunkel erscheint (ein Knotenpunkt), wobei der erste Wellenzug schon in einer Entfernung $\frac{\lambda}{4}$ von der Mitte entsteht. Der andere Typus besteht darin, daß der erste Wellenzug in seiner ganzen Ausdehnung deutlich verdoppelt erscheint. Beide Typen sind sehr seltene Erscheinungen; ich beobachtete Wellenbilder der erstbeschriebenen Art nur dreimal und die erwähnte Verdoppelung nur einmal, obwohl ich mich oft stundenlang bemühte, sie herzustellen. Außerdem sind beide Bildertypen höchst labil; deswegen gelang es mir, keinen von ihnen aufzunehmen. Teilweise verdoppelte Wellenzüge sind indessen eine häufigere Erscheinung; eine solche ist in der Abb. *b* der Fig. 8 dargestellt. Hier erscheinen Teile des zweiten und dritten Wellenzuges deutlich verdoppelt. Dasselbe Wellenbild ist außerdem in der Abb. *c* wiedergegeben, wobei die Aufnahme mit der Expositionsdauer $t = {}^1/_{200}$ sec gemacht wurde. Vergleicht man sie mit der Abb. *b*, so kann man daraus auf komplizierte Schwingungsarten schließen*.

6. Die Gegenstandsweiten des vorderen und des rückwärtigen Bildes. Aus der beobachteten Bildweite des vorderen bzw. des rückwärtigen Bildes an demselben Quecksilbertropfen können die entsprechenden Gegenstandsweiten a und α berechnet werden. Wird derselbe Tropfen unter immer höhere Wechselspannungen gestellt, so merkt man einerseits, daß sowohl die Anzahl als auch die Bildschärfen der Wellenzüge mit dem Spannungswerte zunehmen. Andererseits nehmen dabei auch die Amplituden sichtlich zu. Gleichzeitig rücken beide Bildarten immer näher aneinander, indem sich beide der Bildweite der ruhenden Quecksilberoberfläche nähern. Bei 390 Volt und starken Amplituden rücken sie so nahe aneinander heran, daß sie sich gegenseitig stören; in einzelnen Fällen ist der Übergang aus der einen Bildart in die andere kaum wahrnehmbar.

Berechnet man aus den bei der jeweiligen Spannung beobachteten Bildweiten des vorderen und des rückwärtigen Bildes die entsprechenden

* Die in der Abb. c sichtbare Verdoppelung des oberen Teiles des sechsten Wellenzuges und die kaum merkbare eines Teiles des fünften (rechts oben) können von der früher erwähnten Einwirkung der anderen Lichtbogenkohle herrühren.

Gegenstandsweiten, und trägt man die effektiven Spannungswerte als Abszissen, die Gegenstandsweiten als Ordinaten auf, so lassen sich zwischen den so erhaltenen Punkten die in der Fig. 12 dargestellten Ausgleichskurven interpolieren. Die Kurven beziehen sich auf zwei Versuchsreihen mit verschieden großen Quecksilbertropfen, bei denen die Amplituden ungleich groß waren. Die mit II. bezeichneten Kurven beziehen sich auf den Fall starker Amplituden; der kreisförmige Tropfen hatte den Durch-

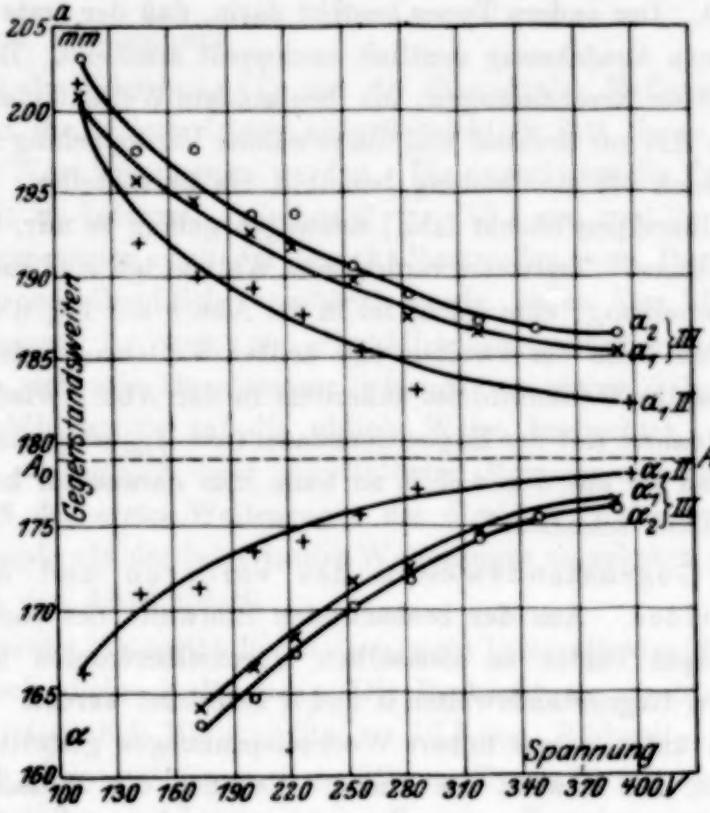


Fig. 12.

messer $2r = 24{,}5$ mm; sein vorderes Wellenbild gehörte zum Typus C. In der Versuchsreihe, deren Kurven mit III. bezeichnet sind, waren die Amplituden mittelgroß; das Wellenbild gehörte zum Typus B; $2r = 23{,}7$ mm. Die aus dem Ordinatenpunkte $A_0 = 178{,}8$ gezogene Parallele zur Abszissenachse bedeutet die Gegenstandweite der ruhenden, mit Lykopodium leicht bestreuten Quecksilberoberfläche. Zu den vorderen Bildern gehören größere, zu den rückwärtigen kleinere Gegenstandsweiten. Folglich beziehen sich die oberhalb der genannten Parallele $A_0 A_0$ liegenden Kurven auf die vorderen, die unterhalb der Parallele liegenden auf die rückwärtigen Bilder.

Wegen der geringen Bildschärfe, welche die Wellenzüge bei Spannungen unterhalb 170 Volt aufweisen, gelingt es schwer, nach der Bildschärfe die richtige Bildweite zu bestimmen. Davon rühren die weniger zusammenhängenden Punkte bei den Spannungen 114 und 144 Volt bzw. 113 und 143 Volt her. Aus demselben Grunde konnten die Messungen an den rückwärtigen Bildern der Versuchsreihe III erst von 173 Volt an vorgenommen werden. Der in der II. Versuchsreihe weit aus den Kurven a und α_1 herausgerückte Punkt bei 288 Volt ist dadurch entstanden, daß die Unterlage der Schieferplatte vor der betreffenden Messung eine heftige mechanische Erschütterung erlitten hatte, wodurch sich die Bildweiten merklich änderten. Die Folge davon ist auch in den daraus abgeleiteten Kurven der Fig. 15 und 16 bemerkbar.

Die Schwingungsamplituden der einzelnen Wellenzüge nehmen sichtlich ab, je weiter der betreffende Wellenzug von der Tropfenmitte entfernt ist. Folglich nimmt gleichzeitig die Krümmung der Wellenberge und der Wellentäler ab. Die Folge davon ist, daß die scharfen Bilder der einzelnen Wellenzüge bei allen Bildarten in meßbar verschiedenen Bildweiten erscheinen. Die Bildweiten der Wellenzüge in den rückwärtigen Bildern nehmen dabei mit den Ordnungszahlen der Wellenzüge zu. In den vorderen Bildern tritt der umgekehrte Fall ein: die Bildweiten der nach außen zu liegenden Wellenzüge nehmen ab. Folglich sind auch die scheinbaren Gegenstandsweiten verschieden: in den vorderen Bildern nehmen die scheinbaren Gegenstandsweiten der Wellenzüge mit ihren Ordnungszahlen zu, während in den rückwärtigen Bildern das Umgekehrte stattfindet.

Die Kurven a_1, a_2, α_1, α_2 in der Fig. 12 beziehen sich auf den ersten und auf den zweiten Wellenzug im vorderen und im rückwärtigen Bilde der mit III. bezeichneten Versuchsreihe.

Aus der erwähnten Verschiedenheit der scheinbaren Gegenstandsweiten einzelner Wellenzüge ergibt sich unmittelbar die Erklärung einer Einzelheit, welche bei allen Bildern zu bemerken ist. Der gegenseitige Abstand der benachbarten Wellenzüge hängt auch von ihren Ordnungszahlen ab. In den rückwärtigen Bildern nimmt dieser Abstand mit der Entfernung vom Mittelpunkt zu. In den vorderen Bildern dagegen rücken die Wellenzüge immer näher aneinander heran, je weiter sie von dem Mittelpunkt entfernt sind. Das findet seine Erklärung unmittelbar aus dem oben Gesagten.

Aus dem gegenseitig ungefähr symmetrischen Verlauf der Kurven, welche in der Fig. 12 den vorderen und den rückwärtigen Bildern entsprechen, ergibt sich weiter die Erklärung dafür, wie das vordere Bild zustande kommt. Die Wellenberge wirken als konvexe Spiegel. Die

darauf einfallenden parallelen Strahlen werden derart divergent reflektiert, als ob sie aus dem virtuellen Bilde des Lichtbogenkraters ausgesandt wären. Das vordere Bild besteht demnach aus Reihenfolgen von Bildern des oberen Kraters des Lichtbogens; der Krater wird so abgebildet, als ob er im virtuellen Brennpunkt des Konvexspiegels gelegen wäre. Damit steht die früher erwähnte Verdoppelung der Züge der Schwingungskurven an kleinen Tropfen im Einklang, welche eintritt, wenn der Kohlenabstand groß ist (Fig. 1, *d*).

Entgegen dem Verhalten der gewöhnlichen optischen Linsenbilder zeichnen sich die Bilder der Wellenzüge sowohl in den vorderen als auch in den rückwärtigen Wellenbildern dadurch aus, daß sie ihre Schärfe auf ungewöhnlich langen Strecken der Bildweiten behalten. Auf diese Erscheinung ist bei dem direkten Wellenbilde bereits hingewiesen worden. Dies rührt davon her, daß sowohl ein Wellenberg als auch ein Wellental in jeder Phase ihrer Schwingung Bilder entwerfen, deren Bildweiten, gemäß der gegebenen Erklärung, bei konstanter Gegenstandsweite A_0 der ruhenden Quecksilberoberfläche durch den augenblicklichen Betrag des Krümmungsradius des Scheitels der stehenden Halbwelle bestimmt sind. Den Messungen lag nun der Gedanke zugrunde, daß sich die dem Maximum der Elongation entsprechende Bildweite dadurch erkennbar macht, daß das Bild eines Wellenzuges dabei seine größte Lichtstärke aufweist, weil die schwingende Oberfläche in der Umgebung der maximalen Elongation am längsten verweilt. Gleichzeitig hat demzufolge das dem Maximum der Elongation entsprechende Bild die größte relative Bildschärfe aufzuweisen, weil wegen der größeren Lichtstärke die Kontrastwirkung gegen die Umgebung mehr hervortritt. — Dadurch ist allerdings die Schwierigkeit erklärlich, diese dem Maximum der Elongation entsprechende Bildweite aus der Bildschärfe eindeutig zu bestimmen. Die Schwierigkeit tritt insbesondere bei niedrigen Werten der angelegten Spannung, wie bereits erwähnt, hervor, weil dabei die Lichtstärken der Wellenzüge aus der Umgebung weniger hervortreten.

Bildet man bei einem Spannungswert die Differenz $|A_0 - a_k|$ aus dem vorderen und die Differenz $A_0 - \alpha_k$ aus dem rückwärtigen Bilde desselben k-ten Wellenzuges, nimmt man die Quadratwurzeln davon und wiederholt man dieses Verfahren für alle Spannungswerte, so kommen die diesen Wurzelwerten entsprechenden Punkte bezüglich der Spannungsachse als Abszissenachse angenähert auf einer geraden Linie zu liegen. Dies ist in der Fig. 13 für den ersten Wellenzug der Wellenbilder aus den als die II. und III. bezeichneten Versuchsreihen dargestellt. Dabei ist die

Parallele $A_0 A_0$ aus der Fig. 12 gleichzeitig als Abszissenachse genommen worden, so daß der obere Teil der Figur den vorderen, der untere Teil den rückwärtigen Bildern entspricht. Von den gestrichelt eingezeichneten, hyperbelartigen Kurven wird am Ende des letzten Abschnitts die Rede sein.

7. Die Wellenlängen. Gelegentlich der mit II und III bezeichneten Versuchsreihen wurden die senkrecht zur Einfallsebene liegenden Durchmesser einzelner Wellenzüge ausgemessen. Diese Durchmesser bleiben nämlich durch die schiefe Projektion unverzerrt. Jeder Durchmesser wurde dabei in seiner Bildweitenebene ausgemessen. Die Durchmesser

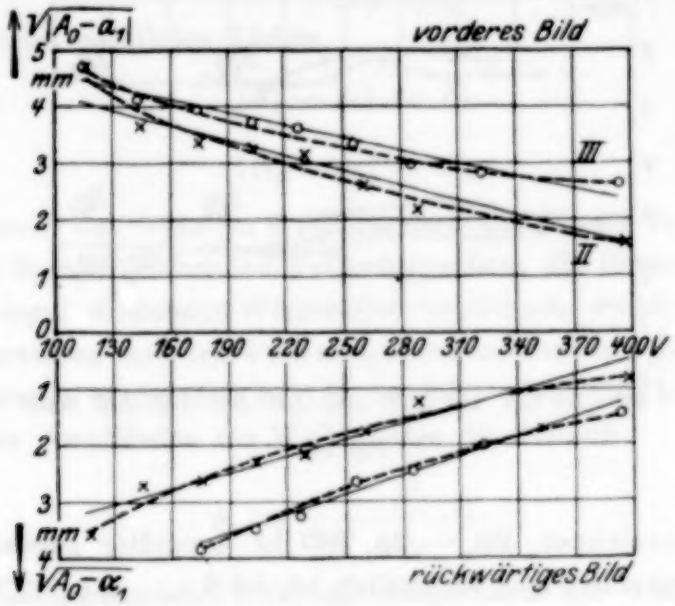


Fig. 13.

wurden dann gemäß dem gehörigen Vergrößerungsfaktor auf ihre wahren Größen reduziert.

Die aus den Messungen an den vorderen Bildern gewonnenen reduzierten Durchmesserwerte ergaben sich nun durchweg kleiner als die entsprechenden aus den Messungen an den rückwärtigen Bildern erhaltenen. Die Unterschiede zwischen beiden Werten nehmen einerseits mit den Ordnungszahlen der Wellenzüge zu, andererseits nehmen sie mit dem gegenseitigen Abstande beider Bildarten ab. Die Erscheinung findet in der Divergenz der in den entgegengesetzten Durchmesserpunkten einfallenden Strahlen ihre Erklärung. Um dem tatsächlichen Werte näher zu kommen, wurden aus jedem Paar der dem vorderen und dem rückwärtigen Bilde entsprechenden Werte arithmetische Mittel gebildet und als endgültige Durchmesserwerte angenommen.

Die auf solche Weise erhaltenen Durchmesserwerte zeigen eine Abhängigkeit sowohl von der Tropfengröße als auch von der Höhe der angelegten Wechselspannung. Die Ergebnisse für die ersten und zweiten Wellenzüge aus der II. und III. Versuchsreihe sind in der Fig. 14 dargestellt. Die der II. Versuchsreihe entsprechenden Punkte sind als Kreuze, die entsprechenden Kurven gestrichelt eingezeichnet. Die Kreise und die vollausgezogenen Linien entsprechen den Ergebnissen der III. Versuchsreihe. Mit $2\varrho_1$ und $2\varrho_2$ sind die Durchmesser der ersten und der zweiten

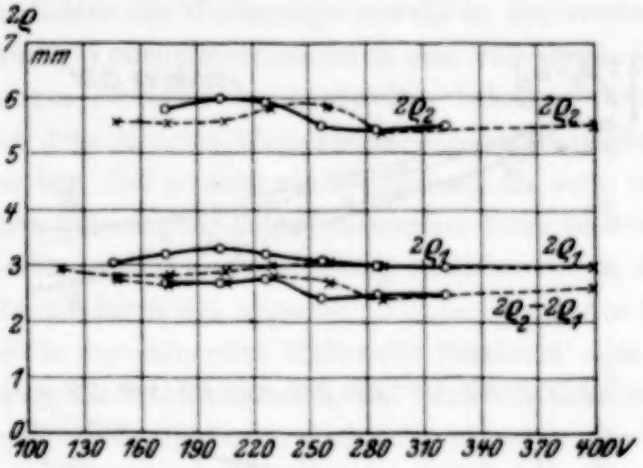


Fig. 14.

Wellenzüge bezeichnet; $2\varrho_2 - 2\varrho_1$ ist ihr doppelter gegenseitiger Abstand. Wie aus der Figur ersichtlich ist, ist $2\varrho_2 - 2\varrho_1 < 2\varrho_1$. Ebenso ergaben die Messungen: $2\varrho_3 - 2\varrho_2 < 2\varrho_2 - 2\varrho_1$. Folglich nehmen die wahren gegenseitigen Abstände der Wellenzüge auch unabhängig von der Bildart ab, je weiter diese von dem Mittelpunkt entfernt liegen.

8. Die Schwingungsamplitude in den Bäuchen der stehenden Wellen. Legt man den Koordinatenursprung in die Mitte der ruhenden Tropfenoberfläche, so kann unter der Annahme genau harmonischer Schwingungen für die stehenden Wellen um die Tropfenmitte der Ansatz gemacht werden:

$$y = s \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda} \cdot \cos \frac{2\pi t}{T}.$$

In den Augenblicken $t = \frac{n}{2} T$ ist

$$|y| = s \cdot \cos \frac{2\pi x}{\lambda}.$$

Wird der Krümmungsradius mit R bezeichnet, so ist in den Bäuchen $x_0 = \frac{n}{2}\lambda$ sein absoluter Wert durch den Ausdruck gegeben

$$|R| = \frac{1}{\left|\left(\frac{d^2y}{dx^2}\right)_0\right|},$$

d. h.

$$|R| = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 s}.$$

Daraus folgt für die Amplitude:

$$s = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 . |R|}.$$

Nun ist im parallelen Lichte

$$|A_0 - a_k| = F_k$$

und

$$|A_0 - \alpha_k| = F_k,$$

wenn man nach den früheren Ausführungen mit F_k die Brennweiten der als konvexe Spiegel wirkenden Wellenberge bzw. die Brennweiten der als konkave Spiegel wirkenden Wellentäler bezeichnet, wobei a_k und α_k die Gegenstandsweiten des k-ten Wellenzuges im vorderen bzw. im rückwärtigen Bilde bedeuten. Anderseits ist $|R| = 2F_k$. Man hat folglich zur Berechnung der Amplituden der Wellenberge die Formel

$$s_k = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 . |A_0 - a_k|} \tag{2}$$

und eine gleichlautende (2') für die Amplituden der Wellentäler, wobei nur α_k an die Stelle von a_k einzusetzen ist.

Es wurden nun aus den in den Fig. 12 und 14 enthaltenen Angaben der Versuchsreihen II und III die Amplituden für die zwei ersten Wellenzüge der vorderen und der rückwärtigen Bilder nach obigen Formeln berechnet. Als Wellenlänge λ wurde bei der Berechnung der Amplituden der ersten Wellenzüge $\lambda_1 = 2\varrho_1$ gesetzt. Für die zweiten Wellenzüge dagegen wurde der Durchmesser $2\varrho_2$ in die Formel eingeführt. Einige in der III. Versuchsreihe fehlende Durchmesserwerte wurden durch Extrapolation nach der Fig. 14 gewonnen. Somit dienten zur Berechnung der Amplituden in den vorderen Bildern folgende Formeln:

$$s_1 = \frac{(2\varrho_1)^2}{8\pi^2 . |A_0 - a_1|},$$

$$s_2 = \frac{(2\varrho_2)^2}{32\pi^2 . |A_0 - a_2|}.$$

Die entsprechenden Formeln für die rückwärtigen Bilder sind gleichlautend; nur ist a_k statt a_k einzusetzen. Die Ergebnisse sind in der Fig. 15 wiedergegeben. In den Kurven s_1 (II) wurde auch der erwähnte durch mechanische Erschütterung entstandene scharfe Knick durch die gestrichelte, gebrochene Linie berücksichtigt.

Wie aus der Figur abzulesen ist, ergab sich der größte Wert der Verschiebung, als der Summe der Amplituden s im vorderen und im rückwärtigen Bilde, bei dem Spannungswert 398,4Volt in der II. Versuchsreihe. Er beträgt $1{,}5 \cdot 10^{-1}$mm. Die Verschiebung im Mittelpunkt war allerdings größer. Soweit man die richtige Bildweite des Mittelpunktes aus seiner

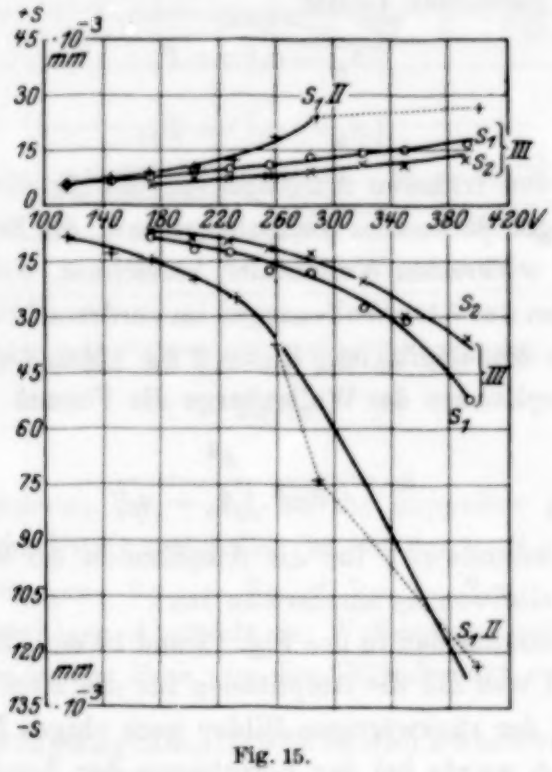


Fig. 15.

Bildschärfe bestimmen kann, sind in diesem Falle beide Bildweiten für den Mittelpunkt bestimmt worden. Die weitere Berechnung ergab folgende Werte: $|A_0 - a_0| = 4{,}11$ mm, $|A_0 - \alpha_0| = 0{,}49$ mm. Daraus folgen für die Amplituden die Werte: $s_{0,v} = 27{,}1 \cdot 10^{-3}$mm, $s_{0,r} = 227 \cdot 10^{-3}$mm. Folglich beträgt die Verschiebung rund $2{,}5 \cdot 10^{-1}$ mm.

Diese Werte stehen mit der Beobachtung in gutem Einklange, weil — wie bereits erwähnt wurde — die Verschiebung im Mittelpunkte bei diesem Spannungswerte mit bloßem Auge feststellbar ist und in anderen Fällen auf $2 \cdot 10^{-1}$ bis $4 \cdot 10^{-1}$ mm abgeschätzt werden konnte.

Die weit höheren Amplitudenwerte in den Wellentälern als diejenigen in den Wellenbergen sowie auch der unsymmetrische Verlauf der Kurven in den Fig. 12 und 13 bezüglich der Linie $A_0\,A_0$ lassen sich auf Schwerewirkung zurückführen.

Zieht man die Quadratwurzeln aus den den verschiedenen Spannungen entsprechenden Amplitudenwerten, und ordnet man sie nach der Spannungsachse als Abszissenachse, so lassen sich die damit erhaltenen Punkte in jeder Versuchsreihe bis unterhalb der Spannnng 398,2 Volt durch je eine Gerade verbinden (Fig. 16).

Werden nun die ausgleichenden Geraden aus dem unteren, den rückwärtigen Bildern bzw. den Wellentälern entsprechenden Teile der Fig. 16 rückverlängert, bis sie die Spannungsachse schneiden, so liegen diese

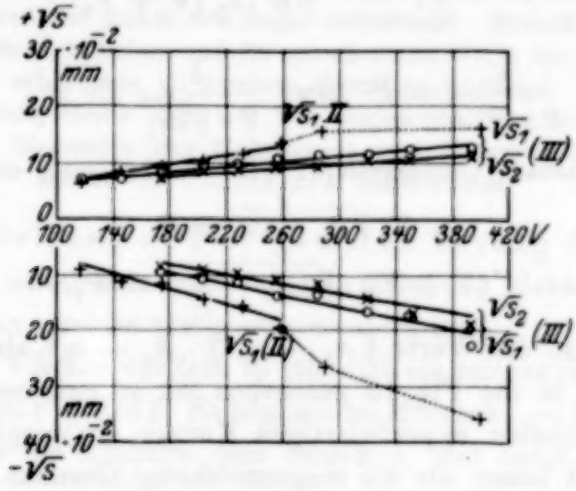


Fig. 16.

Schnittpunkte um den Spannungsnullpunkt. Die Verlängerungen der Geraden aus dem oberen Bildteile schneiden die Spannungsachse in der Umgebung eines Punktes, welcher mehr nach links verlegt ist ($-V_0$).

Folglich dürfen für die Abhängigkeit der Amplitude der Wellentäler von der Höhe der angelegten Spannung V folgende Ansätze angenommen werden:

$$\sqrt{s} = c' \,.\, V, \tag{3}$$

d. h.

$$s = c \,.\, V^2. \tag{4}$$

Für die Amplituden der Wellenberge wäre dann

$$\sqrt{s} = c_1' V + c_2 \tag{5}$$

und

$$s = c_1 (V + V_0)^2 \tag{5'}$$

zu setzen.

Wird nun die Amplitude als durchweg proportional dem Quadrat der effektiven Wechselspannung angenommen, so folgt daraus weiter, daß innerhalb des untersuchten Spannungsbereiches die Scheitelwerte der elektrostatischen Anziehungskraft proportional dem Quadrat des Effektivwertes der angelegten Wechselspannung ansteigen, was im Einklange steht mit der Formel des Johnsen-Rahbek-Effektes im Gleichspannungsfelde.

Die Gleichungen (2′) und (4) bzw. (2) und (5′) ergeben weiter:

$$A_0 - a_k = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 \cdot cV^2} \tag{6}$$

bzw.

$$|A_0 - a_k| = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 \cdot c_1 (V + V_0)^2} \cdot \tag{7}$$

Setzt man

$$\frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2c}} = P \quad \text{bzw.} \quad \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2c_1}} = P_1,$$

wobei λ als konstant vorausgesetzt wird, so hat man endlich

$$V \cdot \sqrt{A_0 - a_k} = P, \tag{8}$$

$$(V + V_0) \cdot \sqrt{|A_0 - a_k|} = P_1. \tag{9}$$

Werden also die Werte $\sqrt{A_0 - a_k}$, $\sqrt{|A_0 - a_k|}$ als Ordinaten genommen, wie es in der Fig. 13 geschehen ist, so entsprechen die dort gestrichelt gezeichneten hyperbelartigen Kurven als ausgleichende Kurven dem Sachverhalt besser als die eingezeichneten Geraden.

Zagreb, Physikal. Institut der Universität.

Die Absorption des Wellenzuges im Dielektrikum.

Von **G. Kreutzer** in Moskau.

Mit 8 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Januar 1930.)

In der vorliegenden Arbeit wird theoretisch die Absorption eines endlichen sinusförmigen elektromagnetischen Signales — eines Wellenzuges — beim Eindringen in ein dispergierendes und absorbierendes Mittel untersucht. Es ergibt sich, daß der Absorptionskoeffizient merklich von den Werten der klassischen Optik abweicht, was mit den Beobachtungen vieler, mit elektromagnetischen Wellen arbeitender Autoren im Einklang steht. Es wird der Charakter dieser Abweichungen und die Abhängigkeit der Absorption von der Tiefe des Eindringens des Zuges in das Mittel, von der Frequenz und der Dauer des Zuges untersucht. Sodann wird die numerische Integration für Äthyläther und für verschiedene Werte der Parameter durchgeführt, welche die erhaltenen allgemeinen Resultate bestätigt. Schließlich wird auf den Zusammenhang dieser Resultate mit denjenigen der theoretischen Arbeit Brillouins über Dispersion des Wellenzuges und einiger experimenteller Arbeiten von Colley u. a. hingewiesen.

§ 1. Aufstellung und allgemeine Lösung des Problems. Einen Wellenzug nennt man eine endliche Zahl von elektromagnetischen Sinusschwingungen, welche stetig aufeinanderfolgen.

Bedeutet die t-Achse die Zeit, so läßt sich ein solches Signal folgendermaßen darstellen (s. Fig. 1, A). Es beginnt im Moment $t = 0$, hat die Form $z = \sin \nu t$, wo ν die Kreisfrequenz bedeutet, und endet, wenn t gleich T wird. Dabei ist $T = \frac{2\pi}{\nu} . N = \tau . N$, wo N eine ganze Zahl ist (in unserer Figur ist $N = 5$).

Fällt ein solches Signal auf ein dispergierendes und absorbierendes Mittel, so findet es anfangs die Molekularresonatoren in Ruhe, und es muß eine gewisse Zeit vergehen, um sie bis zum stationären Zustand aufzuschaukeln. Nach Verlauf der Zeit T hört die Wirkung des Signales auf, jedoch die Resonatoren können nicht momentan zum Stillstand kommen, sondern schwingen mit immer kleinerer Amplitude fort. Ist die Zeit T groß im Vergleich mit der Periode τ einer Schwingung und ist also die Zahl der Schwingungen N des Zuges groß, so hat das beschriebene Anfangs- und Endstadium der Schwingungen der Resonatoren verschwindenden Einfluß auf den Verlauf der Dispersions- und Absorptionserscheinungen, wie z. B. in der Optik des sichtbaren Spektrums. Daher erweist sich die klassische, von Drude, Helmholtz und Planck entwickelte Theorie der Dispersion und Absorption, welche das Anfangs- und Schlußstadium

der Erscheinung nicht betrachtet, sondern nur den stationären Zustand, als richtig für alle Dispersions- und Absorptionserscheinungen im sichtbaren Spektrum und für diejenigen dieser Erscheinungen im elektrischen Spektrum, wo wir es mit sehr langen Wellenzügen, z. B. mit ungedämpften Wellen, zu tun haben.

Im Falle gedämpfter Wellen oder sehr kurzer Züge (z. B. beim Telegraphieren) bemerkten viele Beobachter eine Änderung des Brechungsindex μ und des Extinktionskoeffizienten k mit der Änderung der Dämpfung (oder der Länge des Zuges). Besonders deutlich folgt dies aus den Beobachtungen Colleys*. In bezug auf die Dispersion ist diese Frage theoretisch von Sommerfeld** und Brillouin*** untersucht.

Wir werden uns hier mit der Absorption beschäftigen, und zwar im elektrischen Spektrum (aus obengenannten Gründen). Daher müssen wir einen anderen Weg einschlagen, als den Brillouins.

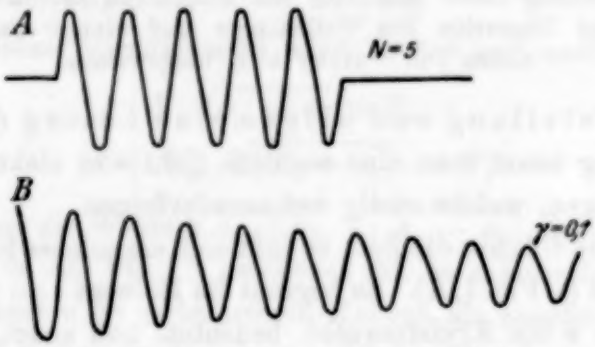


Fig. 1. Wellenzug und gedämpfte Welle.

Der Gang unserer Untersuchungen wird folgender sein: Es sei eine ebene Welle von der Art der Fig. 1, A gegeben, die sich im leeren Raum bewegt. Wir können diesen uns gegebenen Wellenzug auf den Fall der klassischen Theorie zurückführen, wenn wir das Fouriersche Integral benutzen. So können wir unser Signal als Superposition einer endlosen Zahl von Sinuswellen von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$ und aller möglichen Frequenzen von $n = 0$ bis $n = \infty$ darstellen.

Es möge eine ebene Welle senkrecht auf eine dielektrische Substanz fallen, und gleich hinter der Fläche $x = 0$ (wenn x die Fortpflanzungsrichtung bedeutet) möge ihr elektrischer Vektor E die Bedeutung des Zuges der Fig. 1, A haben.

---

* A. Colley, Phys. ZS. **10**, 471, 657, 1909; **11**, 324, 1910.
** A. Sommerfeld, Ann. d. Phys. **44**, 177, 1914.
*** L. Brillouin, ebenda, S. 203.

Das Fouriersche Integral ergibt:

$$E(t) = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\nu \int_0^T \sin \nu\alpha \,.\, \cos \nu(t-\alpha)\,.\, d\alpha = \frac{2\nu}{\pi}\int_0^\infty \sin \nu\left(t-\frac{T}{2}\right)\cdot \frac{\sin \frac{\nu T}{2}}{\nu^2-\nu^2}\cdot d\nu.$$

Nach den Gesetzen der klassischen Optik, die wir nun auf die einzelnen Elemente dieses Integrals anwenden können, wird der Vektor E in der Tiefe x des Dielektrikums die Bedeutung haben:

$$E(t,x) = \frac{2\nu}{\pi}\int_0^\infty \frac{e^{-Kx}\,.\,\sin\frac{\nu T}{2}}{\nu^2-\nu^2}\cdot \sin \nu\left(t-\frac{T}{2}-\frac{\mu x}{c}\right).d\nu, \tag{1}$$

wo μ den Brechungsindex der Welle von der Frequenz ν, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und K die Absorptionskonstante der Welle von der Frequenz ν bedeuten.

Dann wird der magnetische Vektor H, der auf E senkrecht steht, die Form

$$H(t,x) = \frac{2\nu}{\pi}\int_0^\infty b\cdot \frac{e^{-Kx}\,.\,\sin\frac{\nu T}{2}}{\nu^2-\nu^2}\cdot \sin\left[\nu\left(t-\frac{T}{2}-\frac{\mu x}{c}\right)-\gamma\right].d\nu \tag{2}$$

annehmen.

Die Amplitude b und die Phasendifferenz γ finden wir, wenn wir die Maxwellsche Gleichung, die für die ebene Welle E und H verknüpft, niederschreiben:

$$\frac{1}{c}\cdot\frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial E}{\partial x} \tag{3}$$

und die magnetische Permeabilität gleich Eins setzen.

Die Gleichung (1) nach x und die Gleichung (2) nach t differenzierend, erhalten wir, entsprechend der Bedingung (3):

$$K\,.\sin\nu\left((t-\frac{T}{2}-\frac{\mu x}{c}\right)+\frac{\nu\mu}{c}\,.\cos\nu\left(t-\frac{T}{2}-\frac{\mu x}{c}\right)=\frac{b\nu}{c}\,.\cos\left[\nu\left(t-\frac{T}{2}-\frac{\mu x}{c}\right)-\gamma\right],$$

woraus:

$$b = \sqrt{\mu^2+k^2} \tag{4}$$

und

$$\gamma = \operatorname{arc\,tg}\frac{k}{\mu} \tag{5}$$

folgt, mit der Einführung des Extinktionskoeffizienten

$$k = \frac{Kc}{\nu} \tag{6}$$

Die Energieströmung durch die Flächeneinheit senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Strahlung wird durch den Poyntingschen Vektor S dargestellt, der in unserem Falle gleich

$$S = \frac{c}{4\pi} \cdot E \,.\, H$$

ist. Der Mittelwert von S während einer Sekunde ist die Intensität der Strahlung J. Das bekannte Rayleighsche Theorem* erlaubt uns, die Berechnung von J auszuführen:

$$J = \bar{S} = \frac{c}{4\pi} \cdot \bar{E} \cdot \bar{H} = \frac{c\nu^2}{\pi^2} \cdot \int_0^\infty \frac{\mu \,.\, e^{-2Kx} \,.\, \sin^2 \frac{nT}{2}}{(n^2 - \nu^2)^2} \cdot dn. \tag{7}$$

Dies Integral gibt uns die spektrale Zerlegung der Energie des Wellenzuges in der Tiefe x nach den Frequenzen; einem jeden elementaren Frequenzbereich dn entspricht eine Intensität, die durch die Funktion unter dem Integralzeichen in (7) gegeben ist.

Wir wollen zuerst das Integral (7) allgemein untersuchen, um einen Überblick über die Energieänderung der Strahlung im Dielektrikum und damit auch über die Absorption zu erhalten.

Die zu integrierende Funktion läßt sich in zwei Multiplikanden zerspalten:

$$\Phi(n) = \frac{4\nu^2 \sin^2 \frac{nT}{2}}{(n^2 - \nu^2)^2}, \tag{8}$$

nur abhängig von den Eigenschaften des auffallenden Signales, d. h. von ν und T, und

$$F(n) = \mu \,.\, e^{-2Kx}, \tag{9}$$

nur abhängig von den Eigenschaften des Dielektrikums, d. h. von den Stoffkonstanten n_0, a und ϱ, die implizite in μ und K eingehen. Außerdem ist $F(n)$ von der Tiefe x abhängig, bis zu welcher das Signal eingedrungen ist.

Beide Funktionen (8) und (9) hängen natürlich von der Frequenz n ab, die erste explizite, die letztere durch μ und K. Dann schreibt sich die Intensität:

$$J = \frac{c}{4\pi^2} \int_0^\infty \Phi(n) \,.\, F(n) \,.\, dn. \tag{10}$$

---

* Lord Rayleigh, Phil. Mag. **27**, 460, 1889.

Der Mittelwertsatz der Integralrechnung ergibt:

$$J = \frac{c}{4\pi^2} \cdot F(\bar{n}) \cdot \int_0^\infty \Phi(n)\, dn = \frac{c}{4\pi^2} \cdot F(\bar{n}) \cdot \frac{\pi T}{2} = \frac{N \cdot \lambda}{8\pi} \cdot F(\bar{n}), \quad (11)$$

da das Integral $\int_0^\infty \Phi(n)\, dn$ die exakte Quadratur erlaubt und gleich $\frac{\pi T}{2}$ ist, und da ferner $cT = c\tau N = \lambda N$, wo λ die Wellenlänge der Wellen unseres Zuges im Vakuum bedeutet. Die Formel (11) zeigt, daß die Intensität unseres Signals allgemein der Zahl N der Glieder des Zuges und der Wellenlänge proportional ist.

Im Vakuum bei $x = 0$ und $\mu = 1$ hätten wir die Intensität

$$\frac{N}{8\pi} \cdot \lambda. \quad (11^1)$$

Wir wollen vermittelst dieser Beziehung die Energie des Zuges mit der Energie einer zeitlich gedämpften Welle vergleichen (s. Fig. 1, B) und hieraus die praktisch verwerteten N bestimmen.

Laut den Angaben von Morecroft* beträgt das logarithmische Dekrement γ der Dämpfung für in der Praxis angewandte Wellen gewöhnlich 0,01 bis 0,1. Um die Zahl N der Glieder eines Zuges derselben Frequenz und derselben Gesamtenergie wie eine gedämpfte Welle vom Dekrement γ zu bestimmen, machen wir folgende Rechnung:

Für eine gedämpfte Welle im Vakuum ist:

$$E = H = e^{-\alpha t} \cdot \sin(\nu t + \varphi).$$

Dann ist die Energie:

$$J = \frac{c}{4\pi} \cdot E \cdot H = \frac{c}{4\pi} \int_0^\infty e^{-2\alpha t} \cdot \sin^2(\nu t + \varphi) \cdot dt$$

$$= \frac{\lambda}{16\pi\gamma} \cdot \{\sin^2\varphi + \sin^2(\varphi + \psi)\}. \quad (12)$$

Hier ist

$$\psi = \operatorname{arc\,tg} \frac{\nu}{\alpha} = \operatorname{arc\,tg} \frac{2\pi}{\gamma}. \quad (13)$$

Fordern wir, daß die Energie des Zuges gleich sei der Energie der gedämpften Welle derselben Frequenz, so ergibt (11¹) und (12):

$$\frac{N\lambda}{8\pi} = \frac{\lambda}{16\pi\gamma} \cdot \{\sin^2\varphi + \sin^2(\varphi + \psi)\},$$

d. h.

$$N = \frac{\sin^2\varphi + \sin^2(\varphi + \psi)}{2\gamma}. \quad (14)$$

* J. Morecroft, Principles of Radio-Communication, S. 365.

Die Phase φ, mit welcher die gedämpfte Schwingung beginnt, kann nicht willkürlich gewählt werden, sondern muß die Bedeutung $\varphi = \psi$ haben, weil sonst die Differentialquotienten zweiter Ordnung des elektrischen und magnetischen Vektors unendlich werden*. Da jedoch bei nicht allzu großer Dämpfung ψ nahezu gleich $\pi/2$ ist, können wir annehmen:

$$\varphi = \psi \simeq \pi/2,$$

und Formel (14) erhält die einfache Form:

$$N = \frac{1}{2\gamma}. \qquad (14^1)$$

Wir haben also

für $\gamma = 0{,}1$ . . . . . $N = 5$,
„ $\gamma = 0{,}02$ . . . . . $N = 25$.

Wellen mit Dekrementen solcher Größenordnung werden häufig angewandt. Daher wollen wir für die folgenden Rechnungen die Zahl der Glieder N des Wellenzuges gleich 6, 12 oder 24 annehmen.

§ 2. Analyse der allgemeinen Lösung. Wir haben nun die Eigenschaften der beiden eingeführten Funktionen zu untersuchen, um Aufschlüsse über den Gang der Absorption zu erhalten.

Die analytisch durch den Ausdruck (8) gegebene Funktion $\Phi(n)$ ist graphisch in Fig. 2 für zwei Werte von N gegeben: $N = 6$ und $N = 12$.

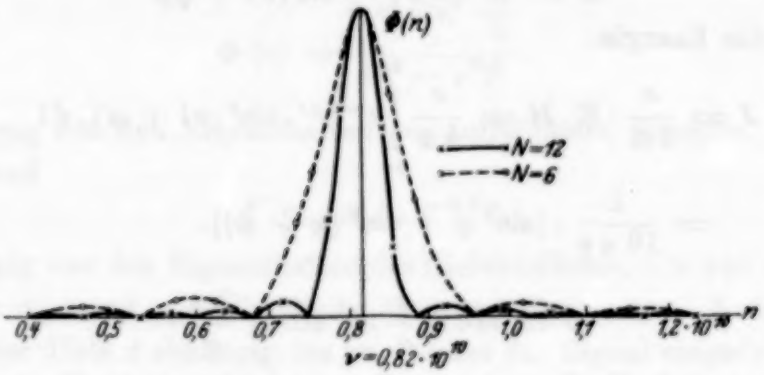


Fig. 2. Intensitätsspektrum des Wellenzuges.

Sie bestimmt das Intensitätsspektrum des Zuges im Vakuum, d. h. die Intensität aller Elementarfrequenzen des durch das Fouriersche Integral zerlegten Zuges. Wie aus der Figur ersichtlich, besitzt die Grundfrequenz ν des Zuges überwiegende Intensität, und das um so mehr, je

* A. Love, Proc. Roy. Soc. 74, 73, 1904.

größer N ist. Ferner existiert eine Reihe von Frequenzen mit verschwindender Intensität; es sind dies:

$$n = 0, \quad n = \frac{\nu}{N}, \quad n = \frac{2\nu}{N}, \quad n = \frac{3\nu}{N} \text{ usw.,}$$

ausgenommen $n = \frac{N\nu}{N} = \nu$, welche das Hauptmaximum der Funktion $\Phi(n)$ bezeichnet.

Ungefähr in der Mitte zwischen diesen Frequenzen befinden sich Frequenzen maximaler Intensität, welche sich, mit Annäherung der Frequenz an ν, immer mehr steigert, dann wieder abnimmt. Je kleiner N, desto mehr wachsen die relativen Werte der sekundären Maxima. Je größer N, desto enger gruppiert sich die Intensität um die Frequenz ν. Es läßt sich zeigen, daß bei genügend großem N der weitaus größte Teil der Energie des Signals in einem beliebig kleinen Intervall um ν konzentriert ist.

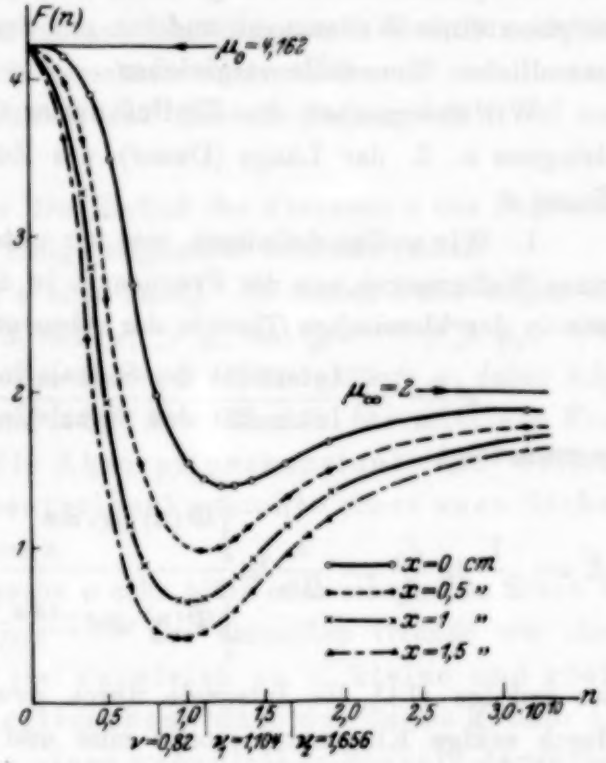


Fig. 3.
Intensitätsveränderung mit der Tiefe des Eindringens.

Betrachten wir nun die andere Funktion, $F(n)$, welche durch Formel (9) und Fig. 3 dargestellt ist. Diese Funktion stellt die Intensität aller Elementarfrequenzen unseres Zuges dar in der Tiefe x, wenn die Intensitätsverteilung nach den Frequenzen in der Tiefe $x = 0$ durch die Kurve $F_0(n) = \mu$ gegeben ist. Da für die Frequenz Null μ gleich μ_0 ist (Brechungsindex für sehr lange Wellen) und $K = 0$, und für die Frequenz $n = \infty$ $\mu = \mu_\infty$ (Brechungsindex für sehr kurze Wellen) und ebenfalls $K = 0$, so folgt aus (9) $F(0) = \mu_0$ und $F(\infty) = \mu_\infty$ für beliebiges x. Zwischen diesen Werten von $F(n)$ befindet sich ein Minimum, welches mit wachsendem x sich tiefer und tiefer zur Abszisse senkt und gegen Null strebt. Zugleich bemerken wir mit wachsendem x eine Verschiebung

des Minimums nach der Seite kleinerer Frequenzen. Die Kurven der Fig. 3 sind für Äthyläther für die Tiefen $x = 0$, $x = 0{,}5$, $x = 1$ und $x = 1{,}5$ cm gezeichnet. Für $x = 0$ liegt das Minimum bei $n = 1{,}235 \cdot 10^{10}$ (zugleich Minimum des Brechungsindex); für $x = \infty$ wird das Minimum im Punkte mit der Abszisse $n = 0{,}82 \cdot 10^{10}$ liegen (zugleich Maximum der Absorptionskonstante). Die Absorption ist also am größten für solche Wellen, deren Frequenzen nahe der Frequenz n_0 der Eigenschwingungen der Molekularresonatoren des Dielektrikums liegen; sie ist geringer für kürzere und längere Wellen und Null für verschwindende und sehr große Wellenlängen.

Nun können wir einige Schlüsse ziehen über den Gang der Absorption eines Wellenzuges und ihn mit der Absorption einer klassischen unendlichen Sinuswelle vergleichen.

Wir untersuchen den Einfluß dreier Größen: 1. der Tiefe des Eindringens x, 2. der Länge (Dauer) des Zuges N, 3. der Frequenz des Zuges ν.

1. Wir wollen definieren, was wir unter der Absorptionskonstante $\widetilde{K}$ eines Wellenzuges von der Frequenz ν in der Tiefe x verstehen. Ebenso wie in der klassischen Theorie der Absorption nehmen wir an:

$$e^{2\widetilde{K}x} = \frac{\text{Intensität des Signals in der Tiefe } 0}{\text{Intensität des Signals in der Tiefe } x} = \frac{J_0}{J_x},$$

woraus folgt:

$$\widetilde{K} = \frac{1}{2x} \lg \frac{J_0}{J_x} = \frac{1}{2x} \lg \frac{\int_0^\infty \Phi(n) \cdot \mu \cdot dn}{\int_0^\infty \Phi(n) \cdot \mu e^{-2Kx} \cdot dn} = \frac{1}{2x} \lg \frac{[\mu]}{[\mu e^{-2Kx}]}, \quad (15)$$

wo zufolge (11) die Integrale durch gewisse Mittelwerte, bezeichnet durch eckige Klammern, ersetzt sind und der beiden gemeinsame Teil gekürzt ist. Gemäß der klassischen Theorie hätten wir:

$$K = \frac{1}{2x} \cdot \lg \frac{\mu_\nu}{\mu_\nu e^{-2K_\nu x}}. \quad (15^1)$$

Der Ausdruck (15) zeigt, daß die Absorptionskonstante von der Tiefe abhängig ist, bis zu welcher das Signal gedrungen ist, da der in die Formel eingehende Logarithmus nicht wie in der klassischen Theorie (15^1) x proportional ist, sondern eine komplizierte Funktion von x darstellt. Nur für $x = 0$ ist bei gleicher Frequenz $\widetilde{K} = K$. Hieraus folgt, daß die Energie des Wellenzuges in einem absorbierenden Medium nicht nach dem Exponentialgesetze abklingt. Es wird dies vollkommen

klar, wenn wir die Funktionen $\Phi(n)$ und $F(n)$ betrachten: je weiter der Zug in das Mittel eindringt, desto mehr Energie wird seinem Spektrum (Fig. 2) entzogen, wobei diejenigen Frequenzen des Spektrums am stärksten absorbiert werden, welche der Resonanzfrequenz der Molekularresonatoren n_0 nahe liegen (Fig. 3); dagegen werden sehr kleine und sehr große Frequenzen fast gar nicht absorbiert. Sind also solche Frequenzen $n \to 0$ und $n \to \infty$ im Spektrum des auffallenden Wellenzuges mit bedeutender Intensität vertreten (was bei kleinen N stattfindet oder wenn die Frequenz des Zuges ν selbst sehr klein oder sehr groß ist), so wird ein solches Signal das Mittel ohne merkliche Absorption durchdringen *.

Aus dem Gesagten folgt, daß, wenn man von der Absorption eines Wellenzuges spricht, man im voraus übereinkommen muß, für welche Tiefe die Absorptionskonstante berechnet werden soll.

Wir werden ferner annehmen, daß diese Bedingung erfüllt ist und $x = \text{const}$.

2. Wir wollen nun über den Einfluß der Frequenz ν des Zuges auf die Absorptionskonstante $\widetilde{K}$ einige allgemeine Schlüsse ziehen.

a) Es sei die Frequenz ν nahe an n_0. In diesem Falle zeigen die Formeln (15), (15^1) und Fig. 3, daß $[\mu] > \mu_\nu$ und $[\mu e^{-2Kx}] \gg \mu_\nu e^{-2K_\nu x}$ ist, infolge größerer Steilheit der Kurve $F(n)$ für größere x; daher folgt aus dem Vergleich von (15) und (15^1): $\widetilde{K} < K$, d. h. **für mittlere Frequenzen, nahe an n_0, ist die Absorptionskonstante des Wellenzuges kleiner als die Absorptionskonstante eines unendlichen Signals derselben Frequenz.**

b) Es sei nun die Frequenz ν sehr klein oder sehr groß. Dann ist $[\mu] < \mu_\nu$ und $[\mu e^{-2Kx}] \ll \mu_\nu e^{-2K_\nu x}$ aus demselben Grunde wie oben. Also ist $\widetilde{K} > K$, d. h. **für im Vergleich zu n_0 kleine und große Frequenzen ist die Absorptionskonstante des Zuges größer als die Absorptionskonstante eines unendlichen Signals derselben Frequenz.**

Aus den Folgerungen a) und b) schließen wir, daß für eine bestimmte Frequenz $\widetilde{K}$ gleich K sein muß.

3. Es ist nicht schwer, den Einfluß von N auf die Größe der Absorptionskonstante des Zuges für irgendeine Frequenz ν festzustellen. Wir haben oben gesehen, daß mit wachsendem N die Funktion $\Phi(n)$ sich immer enger um ihr Hauptmaximum bei $n = \nu$ gruppiert. Daher können wir bei der Integration (11) für große N die Integrationsgrenzen zu

* Siehe hierüber auch § 4 dieser Arbeit.

$\nu - \varepsilon$ und $\nu + \varepsilon$ annehmen, wo ε eine kleine Zahl ist. Dann können wir, in diesen Grenzen, die andere Funktion $F(n)$ als konstant und gleich $F(\nu)$ annehmen; die übrige Integration von $\Phi(n)$ zwischen den angenommenen Grenzen ergibt mit wachsendem N immer genauer den Wert $\pi T/2$ [s. Formel (11)]. Daher wird $\widetilde{K}$ sich immer mehr dem klassischen Wert K nähern. Hierdurch ist die Stetigkeit des Überganges von dem Falle des Wellenzuges zum Falle der in der klassischen Theorie betrachteten unendlichen Sinuswelle bewiesen.

§. 3. Numerische Integration für Äthylalkohol. Um die allgemeinen Schlußfolgerungen des vorigen Paragraphen zu bestätigen und uns die Einzelheiten der Erscheinung zu verdeutlichen, wenden wir uns der genauen Betrachtung eines Spezialfalles zu, der Absorption eines elektromagnetischen Wellenzuges in Äthylalkohol.

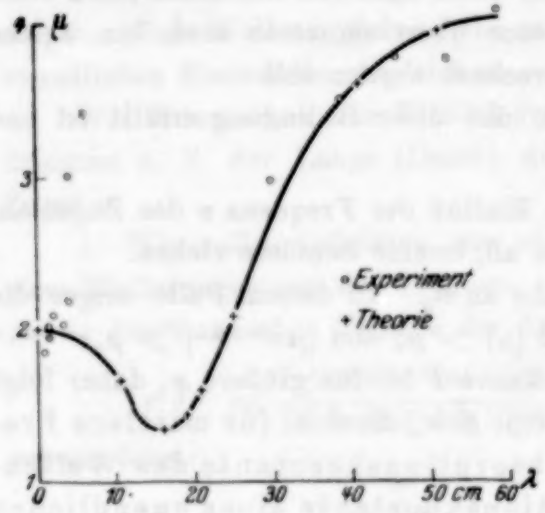


Fig. 4. Dispersion von Äthylalkohol.

Zu diesem Zweck müssen wir die numerische Integration des Integrales (10) für verschiedene Werte der Parameter x, N und ν ausführen. Da der Integrand ein Produkt zweier Funktionen vorstellt, von denen eine sich exakt integrieren läßt, so ist es bequem, die andere durch eine Reihe von Geraden und Kurvenstücken zweiter Ordnung zu ersetzen, worauf es noch übrigbleibt, eine Reihe von Integralen der Art

$$\int_{n_1}^{n_2} \frac{n \cdot \sin^2 \frac{nT}{2}}{(n^2 - \nu^2)^3} \cdot dn \tag{16}$$

und

$$\int_{n_1}^{n_2} \frac{n^2 \cdot \sin^2 \frac{nT}{2}}{(n^2 - \nu^2)^2} \cdot dn \tag{17}$$

zu integrieren, was sich exakt ausführen läßt und zu Sinus- und Kosinusintegralen führt, deren Reihenentwicklung es ermöglicht, das Resultat mit beliebiger Genauigkeit zu berechnen.

Die Funktion $F(n)$ habe ich für Äthylalkohol nach den bei Potapenko* angeführten Angaben konstruiert, wobei ich mich der Methode von Koenigsberger und Kilchling** bediente. Diese Methode bietet die Möglichkeit, die Konstanten λ_0', h' und h der Dispersionsformeln aus

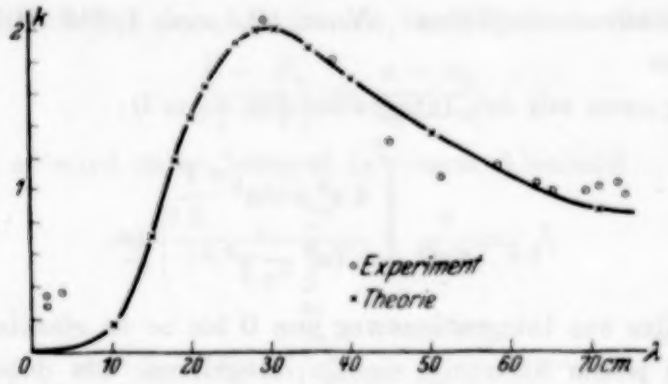


Fig. 5. Absorption von Äthylalkohol.

den experimentellen Angaben von μ und K für zwei Wellenlängen und aus der statischen Dielektrizitätskonstante ε_∞ für sehr kurze Wellen zu bestimmen.

ε_∞ gleich 4 annehmend, erhalten wir:

$$\lambda_0' = 30{,}58\,\text{cm}, \quad h' = 35{,}69, \quad h = 13{,}32.$$

Dann erhalten die Dispersionsformeln die Form

$$\left.\begin{aligned} \mu^2 - k^2 &= 4 + \frac{13{,}32\,\lambda^2 \cdot (\lambda^3 - 935{,}2)}{(\lambda^3 - 935{,}2)^2 + 1274\,\lambda^2}, \\ 2\,\mu k &= \frac{475{,}2 \cdot \lambda^3}{(\lambda^3 - 935{,}2)^2 + 1274\,\lambda^2}. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Die nach diesen Formeln konstruierten Kurven der Dispersion und Absorption zeigen fast ihrer ganzen Länge nach gute Übereinstimmung mit dem Experiment (Fig. 4 und 5).

Die Kurven zeigen, daß die Dispersion ihr Minimum bei $n = 1{,}235\ 10^{10}$ hat, die Absorption dagegen ihr Maximum bei $n = 0{,}82 \cdot 10^{10}$.

Aus den erhaltenen Kurven μ und K ist es nun leicht, die Funktion $F(n) = \mu \cdot e^{-2Kx}$ für ein beliebiges x zu konstruieren. Graphisch ist sie in Fig. 3 für vier Werte des Parameters x gegeben.

---

* G. Potapenko, Die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten und die Debyesche Dipoltheorie. Moskau 1926. (Russisch.)

** Joh. Koenigsberger und K. Kilchling, Ann. d. Phys. **32**, 849, 1910.

Zu jeder Bestimmung von $\widetilde{K}$ für irgendeine Frequenz ν des Zuges und für irgendeine Bedeutung von N ist es notwendig, zwei Integrationen auszuführen, für $x = 0$ und x; die hierdurch erhaltenen Intensitäten J_0 und J_x ergeben nach Formel (15) das gesuchte $\widetilde{K}$.

Als Beispiel wollen wir den ganzen Gang der Integration unter folgenden Annahmen ausführen: $N = 12$, $\nu = 1{,}104 \cdot 10^{10}$ für $x = 0$ und $x = 1$ cm.

Wir beginnen mit der Integration für $x = 0$:

$$J_0 = \frac{c}{4\pi^2} \int_0^\infty \frac{4\nu^2 \mu \sin^2 \frac{nT}{2}}{(n^2 - \nu^2)^2} \cdot dn.$$

Wir wollen den Integrationsweg von 0 bis ∞ in einzelne Abschnitte teilen und in jedem Abschnitt einzeln integrieren, uns dabei bemühend,

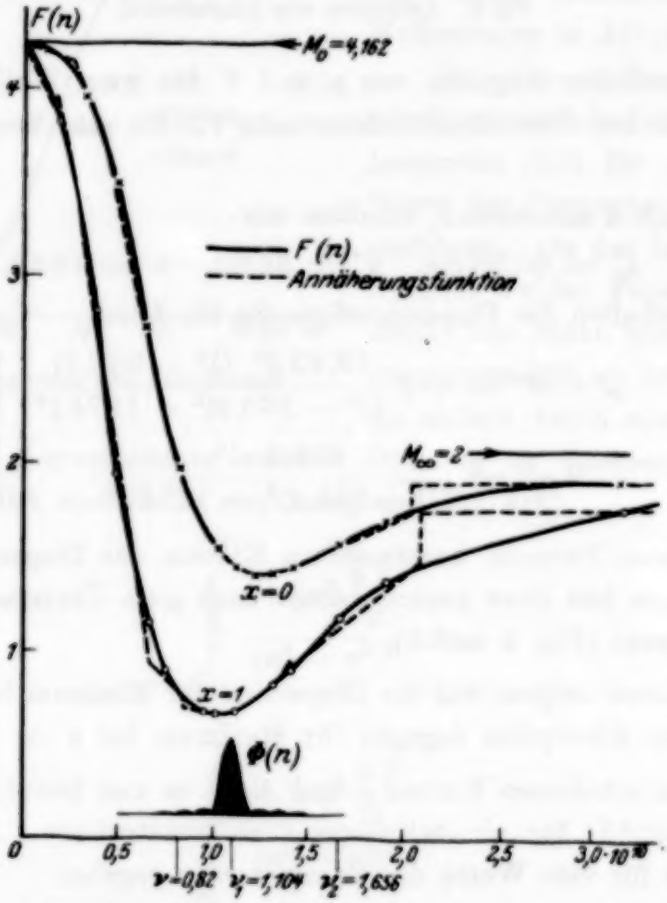


Fig. 6. Integrationsabschnitte für den Fall: $N = 12$, $\nu = 1{,}104 \cdot 10^{10}$.

die Funktion $F(n) = \mu$ in jedem dieser Abschnitte durch möglichst eng sich an sie anschmiegende Gerade oder Parabeln zu ersetzen. Die An-

passung muß um so vollkommener sein, je mehr wir uns der Frequenz $n = \nu$ nähern, da hier die andere Funktion, $\Phi(n)$, unter dem Integralzeichen ihr Maximum erreicht. In Fig. 6 sind diese Annäherungen punktiert eingetragen, die also bei der Ausführung der Integration die algebraisch sehr komplizierte Funktion μ ersetzen.

Wenn μ zwischen den Abszissen n_1 und n_2 durch die Gerade

$$\frac{F - F_2}{F_2 - F_1} = \frac{n - n_2}{n_2 - n_1} \tag{19}$$

ersetzt wird, so wird unser Integral in diesem Abschnitt:

$$J_0\Big|_{n_1}^{n_2} = \frac{c}{4\pi^2}\int_{n_1}^{n_2} F(n)\,.\,\Phi(n)\,.\,dn$$

$$= \frac{c}{4\pi^2}\left\{\left[F_2 - \frac{n_2(F_2 - F_1)}{n_2 - n_1}\right]\cdot\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)\,.\,dn + \frac{F_2 - F_1}{n_2 - n_1}\cdot\int_{n_1}^{n_2} n\,\Phi(n)\,dn\right\}.$$

Das erste dieser Integrale berechnet sich folgendermaßen:

$$\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)\,dn = 4\nu^2\int_{n_1}^{n_2}\frac{\sin^2\frac{nT}{2}}{(n^2-\nu^2)^2}\,dn = \int_{n_1}^{n_2}\frac{\sin^2\frac{nT}{2}}{(n+\nu)^2}\cdot d\,n + \int_{n_1}^{n_2}\frac{\sin^2\frac{nT}{2}}{(n-\nu)^2}\,dn$$

$$+ 2\int_{n_1}^{n_2}\frac{\sin^2\frac{nT}{2}}{\nu^2-n^2}\,dn = \frac{T}{2}\int_{\nu+n_1}^{\nu+n_2}\frac{\sin y\,T}{y}\cdot dy - \frac{\sin^2\frac{yT}{2}}{y}\Bigg|_{n_1+\nu}^{n_2+\nu}$$

$$+ \frac{T}{2}\int_{n_1-\nu}^{n_2-\nu}\frac{\sin y\,T}{y}\cdot dy - \frac{\sin^2\frac{yT}{2}}{y}\Bigg|_{n_1-\nu}^{n_2-\nu} + \frac{1}{\nu}\left\{\frac{1}{2}\lg y\Big|_{n_1+\nu}^{n_2+\nu} - \frac{1}{2}\int_{n_1+\nu}^{n_2+\nu}\frac{\cos y\,T}{y}\,dy\right\}$$

$$- \frac{1}{\nu}\left\{\frac{1}{2}\lg y\Big|_{n_1-\nu}^{n_2-\nu} - \frac{1}{2}\,Ci\,(n_2-\nu)\,T + \frac{1}{2}\,Ci\,(n_1-\nu)\,T\right\}$$

$$= \frac{T}{2}\left[Si\,(n_2+\nu)\,T - Si\,(n_1+\nu)\,T + Si\,(n_2-\nu)\,T - Si\,(n_1-\nu)\,T\right]$$

$$- \frac{2\,n_2\sin^2\frac{n_2T}{2}}{n_2^2-\nu^2} + \frac{2\,n_1\sin^2\frac{n_1T}{2}}{n_1^2-\nu^2} + \frac{1}{2\,\nu}\left[\lg\frac{(n_2+\nu)\,(n_1-\nu)}{(n_1+\nu)\,(n_2-\nu)}\right.$$

$$\left. - Ci\,(n_2+\nu)\,T + Ci\,(n_1+\nu)\,T + Ci\,(n_2-\nu)\,T - Ci\,(n_1-\nu)\,T\right].$$

Ähnlich vollzieht sich die Quadratur des zweiten Integrals:

$$\int_{n_1}^{n_2} n\Phi(n)dn = \int_{n_1}^{n_2} \frac{4\nu^2 n \sin^2\frac{nT}{2}}{(n^2-\nu^2)^2}dn = 4\nu^2 \int_{n_1}^{n_2} \frac{\sin^2\frac{nT}{2}}{(n-\nu)(n+\nu)^2}dn + \nu\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)dn$$

$$= -\nu T\left[Si(n_2+\nu)T - Si(n_1+\nu)T - \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_2 T}{2}}{n_2+\nu} + \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_1 T}{2}}{n_1+\nu}\right]$$

$$-\frac{1}{2}\left[\lg\frac{(n_2+\nu)(n_1-\nu)}{(n_1+\nu)(n_2-\nu)} - Ci(n_2 \quad T + Ci(n_1+\nu)T + Ci(n_2-\nu)T\right.$$

$$\left. - Ci(n_1-\nu)T\right] + \nu\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)dn.$$

Nach Einsetzen und kleinen Umformungen erhalten wir:

$$J_0\Big|_{n_1}^{n_2} = \frac{c}{4\pi^2}\left\{\left[\frac{F_2-F_1}{n_2-n_1}(\nu-n_2)+F_2\right]\cdot\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)\,.\,dn - \frac{(F_2-F_1)\,.\,T\nu}{n_2-n_1}\right.$$

$$\cdot\left[Si(n_2+\nu)T - Si(n_1+\nu)T - \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_2 T}{2}}{n_2+\nu} + \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_1 T}{2}}{n_1+\nu}\right]$$

$$-\frac{F_2-F_1}{2(n_2-n_1)}\cdot\left[\lg\frac{(n_2+\nu)(n_1-\nu)}{(n_1+\nu)(n_2-\nu)} - Ci(n_2+\nu)T + Ci(n_1+\nu)T\right.$$

$$\left.\left. + Ci(n_2-\nu)T - Ci(n_1-\nu)T\right]\right\}. \qquad (20)$$

Wenn hingegen μ zwischen den Abszissen n_1 und n_2 durch eine Kurve zweiter Ordnung ersetzt wird, deren Gleichung:

$$F(n) = A_0 + A_1(n-n_a) + A_2(n-n_a)^2 \qquad (21)$$

ist, so nimmt unser Integral in diesem Abschnitt folgende Form an:

$$J_0\Big|_{n_1}^{n_2} = \frac{c}{4\pi^2}\int_{n_1}^{n_2}\frac{4\nu^2\sin^2\frac{nT}{2}}{(n^2-\nu^2)^2}\cdot F(n)\,dn = \frac{c}{4\pi^2}\cdot\left\{F(\nu)\int_{n_1}^{n_2}\Phi(n)\,dn + \frac{T}{2}[4\nu n_a A_2 - 2\nu A_1]\right.$$

$$\cdot\left[Si(n_2+\nu)T - Si(n_1+\nu)T - \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_2 T}{2}}{n_2+\nu} + \frac{2}{T}\cdot\frac{\sin^2\frac{n_1 T}{2}}{n_1+\nu}\right]$$

$$+\frac{1}{2\nu}[2\nu(n_a-\nu)A_2 - A_1\nu]\cdot\left[\lg\frac{(n_2+\nu)(n_1-\nu)}{(n_1+\nu)(n_2-\nu)} - Ci(n_2+\nu)T\right.$$

$$\left.\left. + Ci(n_1+\nu)T + Ci(n_2-\nu)T - Ci(n_1-\nu)T\right]\right\}. \qquad (22)$$

Die Formeln (20) und (22) geben uns die Möglichkeit, die numerische Integration von $n = 0$ bis $n = \infty$ auszuführen. Die folgende Tabelle 1 enthält die Werte der Abszissen und Ordinaten der Grenzen der Abschnitte, in denen wir integrieren — es sind ihrer sechs : fünf geradlinige und ein Bogen. Die Gleichung des letzteren lautet:

$$F(n) = 1{,}363 + 0{,}13\,(n - 1{,}235 \cdot 10^{10}) + 3{,}32\,(n - 1{,}235 \cdot 10^{10})^2.$$

Es ist dies der wichtigste Abschnitt; er reicht von $n_1 = \frac{8}{12}\nu$ bis $n_2 = \frac{15}{12}\nu$ und enthält also ν; wie aus Fig. 6 ersichtlich, wird hier die Funktion $F(n)$ sehr gut dargestellt. Die letzte Zeile betrifft den Abschnitt von $n = \frac{22}{12}\nu$ bis $n = \infty$. Hier sind zwei Integrale berechnet, wobei $F(n)$ durch Gerade, parallel der n-Achse ersetzt: $F(n) = 1{,}7$ und $F(n) = 2$, und dann das Mittel genommen ist.

Der Fehler dabei liegt in der vierten Dezimalstelle.

Tabelle 1.

Werte von n: in ν	Werte von n: n. d. absol. Größe	Werte von $F(n) = \mu$	Form des Integrationsabschnittes	Werte der Integrale
0 bis $\frac{3}{12}\nu$	0 bis 0,276	4,162 bis 4,096	Gerade	$0{,}057\,12 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{3}{12}\nu$ „ $\frac{5}{12}\nu$	0,276 „ 0,460	4,115 „ 3,640	„	$0{,}043\,63 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{5}{12}\nu$ „ $\frac{8}{12}\nu$	0,460 „ 0,736	3,640 „ 2,220	„	$0.079\,39 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{8}{12}\nu$ „ $\frac{15}{12}\nu$	0,736 „ 1,380	2,220 „ 1,403	Kurve zweiter Ordnung	$4{,}334\,74 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{15}{12}\nu$ „ $\frac{22}{12}\nu$	1,380 „ 2,024	1,400 „ 1,700	Gerade	$0{,}037\,40 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{22}{12}\nu$ „ ∞	2,024 „ ∞	1,700 „ 2,000	Mittel aus zwei Parallelen	$0{,}008\,00 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
			Summe	$4{,}560\,3 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$

Also beträgt die Intensität des ins Dielektrikum eingetretenen Signals: $\nu = 1{,}104 \cdot 10^{10}$, $N = 12$, in der Tiefe $x = 0$:

$$J_0 = 4{,}5603 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}. \qquad (23)$$

Nun müssen wir die Intensität desselben Signals in einer gewissen Tiefe x finden. Wir wählen $x = 1$ cm. Dann läßt sich der Abschnitt der Funktion $F(n) = \mu e^{-2K}$ in der Nähe ihres Minimums durch die Kurve

$$F(n) = 0{,}62 + 0{,}0804\,(n - 1{,}02 \cdot 10^{10}) + 1{,}87\,(n - 1{,}02 \cdot 10^{10})^2$$

wiedergeben. Die Integrale können hier ohne Schwierigkeiten berechnet werden. Tabelle 2 gibt die Übersicht in diesem Falle.

Tabelle 2.

Werte von n: in ν	Werte von n: n. d. absol. Größe	Werte von $F(n) = \mu e^{-2K}$	Form des Integrationsabschnittes	Werte der Integrale
0 bis $\frac{2}{12}\nu$	0 bis 0,184	4,162 bis 3,83	Gerade	$0{,}0360 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{2}{12}\nu$ „ $\frac{3}{12}\nu$	0,184 „ 0,276	3,90 „ 3,46	„	$0{,}0178 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{3}{12}\nu$ „ $\frac{6}{12}\nu$	0,276 „ 0,552	3,47 „ 1,53	„	$0{,}0447 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{6}{12}\nu$ „ $\frac{8}{12}\nu$	0,552 „ 0,736	1,50 „ 0,85	„	$0{,}0239 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{8}{12}\nu$ „ $\frac{9}{12}\nu$	0,736 „ 0,828	0,86 „ 0,72	„	$0{,}0141 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{9}{12}\nu$ „ $\frac{15}{12}\nu$	0,828 „ 1,380	0,68 „ 0,89	Kurve zweiter Ordnung	$1{,}9609 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{15}{12}\nu$ „ $\frac{22}{12}\nu$	1,380 „ 2,024	0,87 „ 1,42	Gerade	$0{,}0258 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
$\frac{22}{12}\nu$ „ ∞	2,024 „ ∞	1,42 „ 2,00	Mittel aus zwei Parallelen	$0{,}0073 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$
			Summe	$2{,}1305 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}$

Also beträgt die Intensität unseres Signals in der Tiefe $x = 1$ cm:

$$J_1 = 2{,}1305 \cdot \frac{\lambda N}{8\pi^2}. \tag{24}$$

Formel (15) gibt die Absorptionskonstante:

$$\widetilde{K} = \frac{\lg_{10} 4{,}5603 - \lg_{10} 2{,}1305}{2 \cdot 0{,}434\,29} = 0{,}381.$$

Nach der klassischen Theorie [siehe Formel (18)] haben wir jedoch für dieselbe Frequenz:

$$K = 0{,}397.$$

Die Differenz beträgt:

$$\frac{0{,}397 - 0{,}381}{0{,}397} \cdot 100 \simeq 4\,\%.$$

Die angeführten Rechnungen sind für $N = 12$ ausgeführt, d. h. für einen Wellenzug bedeutender Länge. Ähnliche Berechnungen habe ich für $N = 6$ und $N = 24$ angestellt, sowie auch für andere ν und x. Die Einzelheiten dieser ermüdenden Rechnungen fortlassend, führe ich die Schlußresultate als Fig. 7 und 8 und Tabelle 3 an.

Tabelle 3.

Länge des Zuges	Frequenz des Zuges	Tiefe			
		$x = 0$	$x = 0{,}5$	$x = 1$	$x = 1{,}5$
$N = \infty$	$\nu = 1{,}104 \cdot 10^{10}$	0,397	0,397	0,397	0,397
24	1,104	0,397	0,390	—	—
12	1,104	0,397	0,385	0,381	0,379
12	1,656	0,156	—	0,161	—
12	0,820	0,486	—	0,467	—
6	1,104	0,397	0,376	—	—

Zuerst wollen wir unsere Aufmerksamkeit der Spalte $x = 0{,}5$ schenken. Wir bemerken eine Schwächung der Absorption mit der Verkürzung des

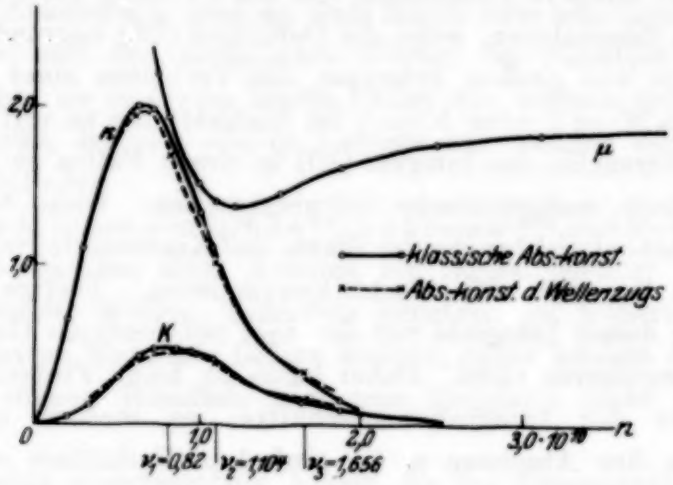


Fig. 7. Abhängigkeit der Absorption von der Frequenz.

Zuges. Besonders scharf ist diese Schwächung bei kleinen N: schon bei $N = 6$ beträgt die Veränderung der Absorptionskonstante, im Vergleich mit der klassischen Theorie, 5,3 %, und der Gang dieser Veränderung läßt bei noch kleineren N ein starkes Abfallen der Absorption nach Null voraussetzen. Physikalisch bedeutet das, daß ein momentaner Impuls das

Dielektrikum ohne Absorption durcheilen wird, ohne die molekularen Resonatoren aufzuschaukeln. Mathematisch bedeutet es, daß das Intensitätsspektrum eines solchen Impulses abgeglättet ist und sich daher keine bemerkbare Resonanz des äußeren Signals und der molekularen Resonatoren ergibt.

Ferner zeigt die Spalte $x = 1$ und Fig 7 die Veränderung der Absorption mit der Frequenz. Die auf S. 833 bis 834 gemachten allgemeinen Bemerkungen treffen für unser Beispiel $N = 12$ zu. Das Maximum der Absorptionskurve liegt tiefer als im Falle der klassischen Theorie; ob eine Verschiebung des Maximums nach einer Seite existiert, läßt sich, wegen der geringen Anzahl der Punkte der Kurve, nicht feststellen.

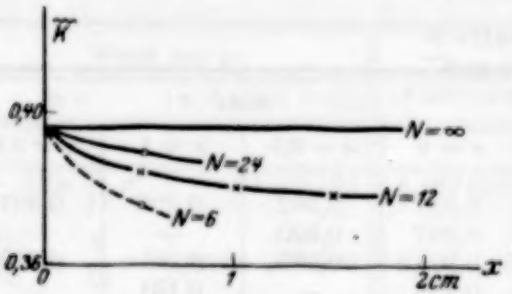


Fig. 8.
Abhängigkeit der Absorption von der Länge des Zuges und von der Tiefe.

Schließlich zeigt die dritte Zeile der Tabelle (auch die zweite und sechste) und Fig. 8 die Abhängigkeit der Absorption von der Tiefe. Mit wachsendem x vermindert sich die Größe der Absorptionskonstante für mittlere Frequenzen von der Ordnung der Frequenz n_0 der molekularen Resonatoren, wenn die Definition (15) zugrunde gelegt wird.

Es wäre von großem Interesse, das Verhalten eines noch kürzeren Signals, etwa $N = 2$ oder $N = 1$ im Dielektrikum zu verfolgen. Jedoch stoßen die Versuche, das Integral (10) in diesen Fällen zu berechnen, auf unüberwindbare mathematische Schwierigkeiten. Diese bestehen darin, daß die Reihenentwicklungen der Sinus- und Kosinusintegrale im Intervall von 2π bis 5π äußerst schlecht konvergieren. Fertige Tabellen zur Bestimmung dieser Integrale mit der hier notwendigen Genauigkeit (bis 0,000 001) existieren nicht. Daher hatte ich keine Freiheit in der Wahl der Grenzen der Integrationsabschnitte; es mußten meist „runde" Bedeutungen der Abszissen n (in einfachem Verhältnis zu ν stehende) benutzt werden. Es zeigte sich aber, daß diejenigen Werte von N, die von mir benutzt wurden, genügende Genauigkeit in der Berechnung garantierten ($\widetilde{K}$ ergab sich mit einem Fehler von $\pm$ 0,001), und sogar relativ große Abweichungen der Annäherungen von der Funktion $F(n)$ (siehe Fig. 6) waren von keinem Einfluß auf das Resultat innerhalb der gewählten Genauigkeitsgrenzen. Bei kleinen N jedoch ($N < 6$) konnte eine solche Genauigkeit nicht erreicht werden — in diesen Fällen erstreckt

sich die andere Funktion $\Phi(n)$ über alle Frequenzen, und man müßte daher für das ganze Spektralgebiet von $n = 0$ bis zu sehr großen n sehr genaue Annäherungen an $F(n)$ benutzen; dies aber verlangt eine Teilung des Integrationsweges in eine große Zahl von Abschnitten, was infolge der erörterten mathematischen Schwierigkeiten sich nicht ausführen läßt.

Doch auch die hier erhaltenen Resultate genügen, um ein allgemeines Bild der Absorption eines endlichen Wellenzuges im Dielektrikum zu entwerfen.

§ 4. Literaturangaben und Beobachtungsresultate. Die wenigen Hinweise, die sich bei Brillouin* bezüglich der Absorption eines Wellenzuges finden, lassen sich so zusammenfassen:

Die Vorläufer des Signals haben erstens eine gleichförmige Verminderung der Intensität mit wachsender Tiefe des Eindringens umgekehrt proportional der Tiefe, und zweitens eine exponentielle selektive Absorption, die für die Frequenzen Null und ∞ gleich Null ist. Daher lassen sich in genügender Tiefe nur diese Frequenzen mit bemerkbarer Intensität beobachten.

Dies widerspricht den hier erhaltenen Resultaten nicht, welche von der Gesamtwirkung der Absorption in verschiedenen Tiefen handeln: wie die Kurve $F(n)$ der Fig. 3 zeigt, haben bei genügend großen x nur die Ordinaten, deren Abszissen n nahe an Null liegen oder sehr groß sind, merkliche Beträge; mit den bezüglichen Werten der Funktion $\Phi(n)$ multipliziert, ergeben sie in diesen beiden Fällen den weitaus größten Teil der Gesamtintensität, der sich also im Gebiete sehr kleiner und sehr großer Frequenzen befindet.

Was die Arbeiten von Drude**, Andrejew*** und Potapenko**** betrifft, so betrachten diese Autoren ein Signal anderer Art, nämlich zeitlich gedämpfte Wellen; außerdem benutzen sie Näherungsmethoden, die keine genauen Resultate liefern können; daher können die von diesen Autoren erhaltenen Resultate hier zum Vergleich nicht herangezogen werden.

Die einzige experimentelle Arbeit, die den Zusammenhang zwischen der Dämpfung der auf ein Dielektrikum fallenden elektromagnetischen Wellen und der Absorption und Dispersion aufdeckt, ist die zitierte

* Brillouin, l. c.

** P. Drude, Ann. d. Phys. **60**, 1, 1897.

*** N. Andrejew, Elektrische Schwingungen und deren Spektra. Moskau 1917. (Russisch).

**** G. Potapenko, l. c.

Arbeit von Colley*. Aus ihr läßt sich schließen, daß das Experiment qualitativ den hier aufgestellten Satz von der Verminderung der Absorption mit wachsender Dämpfung des Signals innerhalb des Dispersionsgebietes bestätigt. Quantitative Beobachtungen hat Colley nicht ausgeführt, weil die experimentelle Genauigkeit für solche Messungen nicht ausreichte.

Alles Gesagte können wir kurz zusammenfassen. Es wird die Absorption eines Wellenzuges im Dielektrikum in verschiedenen Tiefen und bei verschiedener Länge und Frequenz des Signals untersucht. Dabei wird festgestellt:

1. Die Absorptionskonstante ist für ein gegebenes Signal nicht konstant, sondern variiert mit der Tiefe des Eindringens.

2. Die einer bestimmten Tiefe zugeordnete Absorptionskonstante ist kleiner als in der klassischen Theorie für solche Frequenzen, die der Eigenfrequenz der Molekularresonatoren benachbart sind, und größer, als in der klassischen Theorie für sehr kleine und sehr große Frequenzen.

3. Der Gang der Veränderung der Absorptionskonstante mit der Frequenz ist dem der Absorptionskurven mit einem Maximum der klassischen Theorie ähnlich. Die Verschiebung des Maximums, wenn eine solche existiert, kann nur sehr unbedeutend sein.

4. Bei kurzen Signalen betragen die Abweichungen von den klassischen Größen einige Prozent.

Zum Schluß halte ich es für meine Pflicht, Herrn Prof. Dr. Romanoff für die Anregung zu dieser Arbeit und wertvolle Ratschläge meinen tiefsten Dank auszusprechen, und ebenfalls Herrn Prof. Dr. Potapenko für das meiner Arbeit entgegengebrachte rege Interesse.

Moskau, Physik. Forschungsinstitut d. I. Univers, 20. Dezbr. 1929.

* A. Colley, l. c.

Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus den Atomkernen radioaktiver Stoffe. II.

Von G. I. Pokrowski in Moskau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930.)

In dieser Arbeit wird die Annahme gemacht, daß die α-Teilchen extremer Reichweite durch die γ-Strahlung beschleunigt werden. Es ergibt sich dabei ein enger Zusammenhang zwischen den Energien dieser α-Teilchen und der Verteilung der Energie im γ-Spektrum.

Im ersten Teile dieser Arbeit* werden Versuche beschrieben, welche in einem solchen Sinne gedeutet werden konnten, daß gewisse α-Teilchen aus den Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung herausgeschleudert werden. Zu einem ähnlichen Schluß führen aber auch noch ganz andere Erscheinungen, welche an dieser Stelle näher betrachtet werden.

Nimmt man an, daß ein α-Teilchen Strahlung absorbieren und dadurch seine Energie vermehren kann, solange es sich noch im radioaktiven Atomkerne befindet, so muß es auch beim Verlassen des Kernes eine größere Energie als gewöhnlich haben.

Es ist nun bekannt, daß bei vielen radioaktiven Stoffen eine gewisse Zahl von Teilchen emittiert wird, welche bedeutend größere Energie als die Mehrzahl der Teilchen haben. Es liegt nahe, die Vermutung auszusprechen, daß diese Teilchen durch die γ-Strahlung der entsprechenden Gruppe radioaktiver Stoffe herausgeschleudert werden. In einem solchen Falle müßte der Energieüberschuß E_α der schnellen α-Teilchen im Vergleich mit gewöhnlichen Teilchen der Energie entsprechenden γ-Strahlungsquanten E_γ gleich sein. Man hat also

$$E_\alpha = E_\gamma = \frac{hc}{\lambda}. \tag{1}$$

Es kann auch geschrieben werden

$$\frac{m v_1^2}{2} - \frac{m v_0^2}{2} = \frac{1}{2} m (v_1 + v_0)(v_1 - v_0) = E_\alpha. \tag{2}$$

Hier ist m die Masse, v_0 die Geschwindigkeit von normalen und v_1 von schnellen α-Teilchen. Da die Werte von v_0 und v_1 für mehrere Fälle ziemlich genau bekannt sind, ist es nicht schwer, E_α nach Formel (2) zu bestimmen. Ebenso sind auch die Wellenlängen der Hauptlinien in den γ-Spektren bekannt. Man kann also nach Formel (1) E_γ berechnen und

* ZS. f. Phys. 59, 427, 1930.

mit E_a vergleichen. Es muß dabei bemerkt werden, daß in erster Annäherung nur die stärksten Linien in Betracht gezogen werden dürfen. Die Werte von λ für solche Linien sind leicht nach der Energie der β-Elektronen zu berechnen. Es ist bekannt*, daß die Mehrzahl der β-Elektronen durch γ-Strahlen aus der K-Schale herausgerissen wird. Somit müssen die intensivsten Linien des β-Spektrums aus dieser Schale ihren Ursprung haben. Ist die Energie des β-Elektrons E_β und E_K die Ionisationsenergie der K-Schale, so ergibt sich

$$E_\beta + E_K = \frac{hc}{\lambda}. \tag{3}$$

Bei kürzeren Wellenlängen ist E_β so groß, daß

$$E_\beta \sim \frac{hc}{\lambda}$$

ist.

Die schnellen α-Teilchen sind besonders eingehend bei Ra C + C' und Th C + C' + C'' untersucht. Aus der Arbeit von Philipp und Donat** können die Ergebnisse für Ra C + C' entnommen werden. Konstruiert man nach den Ergebnissen dieser Forscher eine Kurve, die die relative Teilchenzahl als Funktion der Reichweite R dieser Teilchen darstellt, so können auf dieser Kurve mehrere Maxima beobachtet werden (Fig. 1). Nach den Werten von R kann man in bekannter Weise die Energie der α-Teilchen und also auch λ entsprechender γ-Strahlen ermitteln***.

In Tabelle 1 sind die so erhaltenen Werte von λ_1 mit denjenigen von λ_2 zusammengestellt, welche aus β-Spektren**** berechnet oder direkt gemessen sind.

Tabelle 1.

$\lambda_1 \cdot 10^{11}$ cm	32,5	20,0	11,0	8,7	7,1	5,6	4,7	3,9
$\lambda_2 \cdot 10^{11}$ cm	33,3	20,8	11,1	8,8	7,0	5,6	4,7	3,9

Der letzte Wert von λ_2 ist nach Messungen von Cave† berechnet. Obwohl Yovanowitsch und d'Espine†† noch schnellere β-Teilchen bei Ra C + C' beobachteten, muß die entsprechende Intensität (Quanten-

* Z. B.: L. Meitner, Handb. d. Phys. XXII, S. 137, Berlin 1926.

** K. Philipp und K. Donat, ZS. f. Phys. **52**, 759, 1929.

*** H. Geiger, Handb. d. Phys. XXIV, S. 150, 1927.

**** C. D. Ellis und H. W. B. Skinner. Proc. Roy. Soc. London. (A) **105**, 60, 165, 1924; C. D. Ellis, Proc. Cambridge Phil. Soc. **22**, 369, 1924.

† H. M. Cave, ebenda **25**, 222, 1929.

†† D. K. Yovanowitsch und I. d'Espine, Journ. de phys. **8**, 276, 1927.

zahl pro Sekunde) des γ-Spektrums bei kürzeren Wellenlängen als $3{,}9 \cdot 10^{-11}$ cm ganz unbedeutend sein, was aus der Arbeit von Cave* folgt. Es ist aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich, daß alles Gesagte innerhalb der Fehlergrenzen bestätigt wird.

Tabelle 2.

$\lambda_1 \cdot 10^{11}$ cm	113	45	24,7	7,0	2,5
$\lambda_2 \cdot 10^{11}$ cm	112,9	47,6	24,9	7,0**	2,4

Ein ganz ähnliches Bild hat man bei Th C + C′ + C″. Entsprechende Werte von R für schnelle Teilchen kann man in diesem Falle aus einer Arbeit von Meitner und Freitag*** entnehmen. Die schnellsten Teilchen wurden von Philipp**** gemessen. Die Werte von λ_2 können dagegen nach Ellis†, Black††, Yovanowitsch und d'Espine††† und Madgwick†††† berechnet werden. Die Ergebnisse der Rechnung gibt die Tabelle 2.

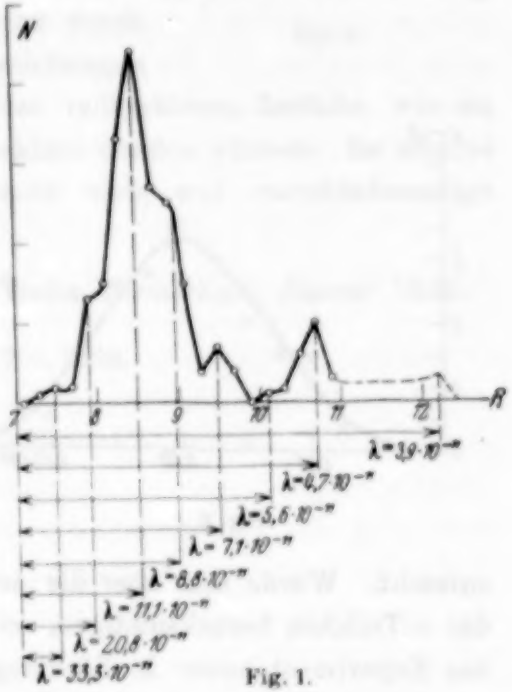


Fig. 1.

Der größte Wert von λ_1 ist hier folgendermaßen erhalten: Außer den Teilchen normaler Reichweite wird bei Th C′ eine Gruppe langsamerer Teilchen beobachtet. Es ist dabei kaum möglich, daß dieser Effekt durch sekundäre Ursachen vorgetäuscht ist, wie es gewöhnlich angenommen wird. Das folgt schon daraus, daß bei dem entsprechenden Sekundärmaximum die Streuung der Punkte um eine Gaußsche Fehlerkurve gering ist, und daß die Halbwertbreite dieser Kurve der Größen-

* H. M. Cave, l. c.

** Diese Linie gehört zu den schwächeren im γ-Spektrum.

*** Lise Meitner und Kurt Freitag, ZS. f. Phys. **37**, 481, 1926.

**** K. Philipp, ebenda **37**, 518, 1926.

† C. D. Ellis, Proc. Roy. Soc. London (A) **101**, 1, 1922; vgl. L. Meitner, ZS f. Phys. **17**, 54, 1923.

†† D. H. Black, Nature **115**, 226, 1915.

††† D. K. Yovanowitsch und I. d'Espine, l. c.

†††† E. Madgwick, Proc. Cambridge Phil. Soc. **23**, 970, 1927. Nach Rosenblum (C. R. **188**, 1401, 1929) ergibt sich hier $47{,}2 \cdot 10^{-11}$.

ordnung nach ganz unbedeutend und im Einklang mit theoretischen Angaben ist (vgl. Fig. 2). Die Experimentalpunkte in Fig. 2 sind nach der schon zitierten Arbeit von Meitner und Freitag berechnet. Die relativ bedeutende Verschiebung des Hauptmaximums zeigt in diesem Falle, daß die Nullenergie der α-Teilchen im Kerne von Th C' kleiner ist, als es gewöhnlich gemessen wird. Zieht man das in Betracht, so kommt man zu dem Schluß, daß die Zerfallskonstante, welche man nach Gamow* für diesen Fall berechnen kann, zu groß sein wird, falls die Verschiebung des Maximums nicht berücksichtigt ist. Die Zusammenstellung der Gamowschen Theorie mit dem Experiment zeigt auch, daß gerade bei Th C' die größte Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment

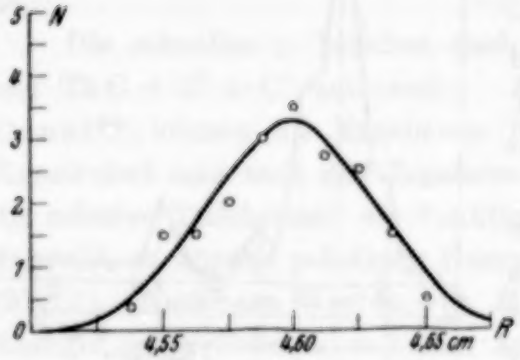


Fig. 2.

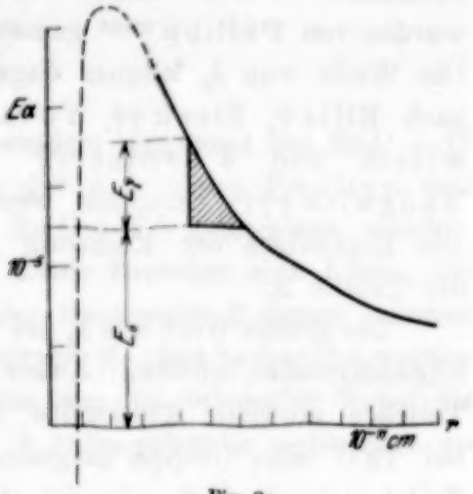


Fig. 3.

entsteht. Würde man aber die erwähnte Verkleinerung der Nullenergie der α-Teilchen berücksichtigen, so würde das jedenfalls die Theorie und das Experiment besser in Einklang bringen.

Sind die genannten Gesetzmäßigkeiten richtig, so muß man den Schluß ziehen, daß die Energie der α-Teilchen bedeutend durch die Wirkung kurzwelliger Strahlung geändert werden kann. Unter der Annahme, daß die Energie des Teilchens nach der Absorption von Strahlung bis zur normalen potentiellen Energie vergrößert wird, erhält man z. B. bei RaC eine in Fig. 3 dargestellte Fläche, in deren Grenzen die α-Teilchen durch Strahlung beeinflußt werden können. Dabei bedeutet E_0 die Nullenergie, $E\gamma$ die maximale Energie des absorbierten Strahlungsquants und r die Entfernung des α-Teilchens vom Kernzentrum.

---

* C. A. Gamow und F. G Houtermans, ZS. f. Phys. **52**, 496, 1928; vgl. Fig. 4 auf S. 505.

In Wirklichkeit müßte diese Fläche vielleicht noch vergrößert werden. Wie im ersten Teile dieser Arbeit experimentell gezeigt ist, muß eine gewisse Zeit vergehen, bis die aktivierende Wirkung der γ-Strahlen (ebenso wie Röntgenstrahlen) ihr Maximum erreicht. Nach dem Ende der Bestrahlung verschwindet auch die aktivierende Wirkung nicht sofort. Diese Tatsachen können durch die Annahme erklärt werden, daß die α-Teilchen nicht sofort nach der Energieabsorption emittiert werden, sondern einen solchen Weg auf dem Energiediagramm zurücklegen, wie es die Fig. 4 veranschaulicht.

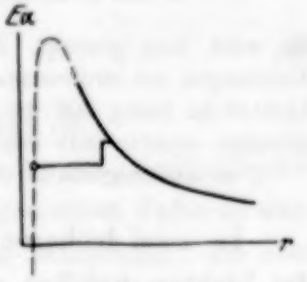


Fig. 4.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß durch die Absorption der γ-Strahlen die Abweichungen von den Wahrscheinlichkeitsgesetzen des radioaktiven Zerfalls, wie sie an anderer Stelle* beschrieben sind, erklärt werden können. Es scheint somit, daß diese Hypothese durch recht viele und verschiedenartige Experimentalergebnisse bestätigt wird.

Moskau, Physikal. Institut der Techn. Hochschule, Januar 1930.

* G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. 58, 706, 1929.

Über den Zusammenhang zwischen Intensität und Ablenkungswinkel bei molekularer Lichtzerstreuung.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Januar 1930.)

Es wird hier gezeigt, daß im Falle der Lichtzerstreuung durch größere Verdichtungen des streuenden Mediums eine unsymmetrische Verteilung des gestreuten Lichtes in bezug auf die Einfallsrichtung entstehen muß. Diese theoretischen Ergebnisse werden mit den Beobachtungen der Lichtzerstreuung in der Atmosphäre zusammengestellt und eine befriedigende Übereinstimmung festgestellt.

In zwei früheren Arbeiten* habe ich gezeigt, daß die Interferenz des Lichtes, welches von verschiedenen Zentren gestreut wird, eine gewisse Rolle bei der Lichtzerstreuung durch kleine Teilchen bzw. Moleküle spielen kann. So kann z. B. das einfallende Licht infolge der Dichteschwankungen des beleuchteten Mediums in gewissem Maße inkohärent werden, was eine Unsymmetrie der Lichtzerstreuung nach vorn und hinten in bezug auf die Einfallsrichtung des Lichtes hervorrufen muß. Nun kann aber gezeigt werden, daß eine qualitativ ähnliche Erscheinung auch bei vollständig kohärentem einfallenden Lichte entstehen kann.

Falls das Licht durch ein System sehr vieler kleiner Zentren zerstreut wird und falls diese Zentren sich sehr nahe aneinander im Vergleich mit der Wellenlänge des Lichtes befinden, kann das Licht, wie bekannt, nur infolge von Dichteschwankungen zerstreut werden. Zieht man jetzt die Interferenz des von den einzelnen Zentren gestreuten Lichtes in Betracht, so kommt man zu dem Schluß, daß eigentlich nicht die einzelnen Zentren, sondern diskrete Verdichtungen bzw. Verdünnungen des Mediums das Licht zerstreuen.

Man kann dabei in den meisten Fällen annehmen, daß der Brechungskoeffizient dieser Verdichtungen (Verdünnungen) nur wenig von dem mittleren Werte abweichen wird. Dann kann man die bekannte Formel von Rayleigh** anwenden:

$$J_\vartheta = J_0 \frac{9\pi^2}{4\lambda^4}\left(\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon}\right)^2 V^2 \frac{[\dot{I}_{3/2}(\varepsilon)]^2}{Z^3}(1+\cos^2\Theta)\,.\,N. \qquad (1)$$

Hier bedeuten:

J_ϑ die Intensität des Lichtes, welches um den Winkel Θ von der Primärrichtung abgelenkt ist; J_0 eine Konstante, welche der Intensität des

* ZS. f. Phys. **53**, 67, 1929 und Phys. ZS. **30**, 697, 1929.

** Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 25, 1911; **90**, 219, 1914; **94**, 297, 1917.

einfallenden (parallelen) Lichtstromes proportional ist; λ die Wellenlänge des Lichtes im streuenden Medium; ε die mittlere Dielektrizitätskonstante des Mediums; $\Delta\varepsilon$ die Abweichung des Wertes ε vom Mittel; V das Volumen der Verdichtung (Verdünnung); $\dot{I}_{2/3}(z)$ die Besselsche Zylinderfunktion von der Ordnung $^2/_3$, N die Zahl der streuenden Objekte und:

$$Z = \frac{4\pi\varrho}{\lambda}\sin\frac{\Theta}{2}, \tag{2}$$

wo ϱ der Halbmesser der Verdichtung (Verdünnung) ist.

Diese Beziehungen sind, streng genommen, nur für sphärische Objekte konstanter Dichte richtig. Würde man sie im allgemeinen Falle anwenden, so müßte man das nur als die erste Näherung betrachten. Da aber eine exaktere Rechnung außerordentlich schwierig ist, werden wir uns hier mit einer solchen Näherung begnügen. Es kann geschrieben werden

$$N = \frac{v_0}{V}, \tag{3}$$

wo v_0 das gesamte Volumen des streuenden Mediums bedeutet, und

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{K}{\sqrt{V}}, \tag{4}$$

wo K eine entsprechende Konstante ist. Aus (1), (2), (3) und (4) ergibt sich:

$$J_\Theta = A v_0 (1 + \cos^2\Theta)\,.\,\Phi(z), \tag{5}$$

wo

$$A = \frac{9 J_0 \pi^2 K^2}{4\lambda^4} \tag{6}$$

und

$$\Phi(z) = \frac{[\dot{I}_{3/2}(z)]^2}{Z^3}$$

ist.

Würde man zulassen, daß die Wahrscheinlichkeit der Lichtzerstreuung für alle Z bis Z_{max} dieselbe ist, entsprechend der Beziehung (6), so würde man als Mittelwert erhalten:

$$J_\Theta = A v_0 (1 + \cos^2\Theta)\frac{\int_0^{Z_{max}} \Phi(z)\,dz}{Z_{max}}. \tag{7}$$

Die Funktion $\Phi(z)$ ist aber von solcher Art, daß für größere Z

$$\int_0^{Z_{max}} \Phi(z)\,dz = B = \text{const} \tag{8}$$

angenommen werden kann, was aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich ist.

Tabelle 1*.

$Z =$	0**	1	2	3	4	5
$\Phi(z)$ . . .	$7{,}08 \cdot 10^{-2}$	$5{,}78 \cdot 10^{-2}$	$3.02 \cdot 10^{-2}$	$8{,}44 \cdot 10^{-3}$	$5{,}36 \cdot 10^{-4}$	$2{,}30 \cdot 10^{-4}$

$Z =$	6	7	10	15	20
$\Phi(z)$ . . .	$4{,}97 \cdot 10^{-4}$	$1{,}16 \cdot 10^{-4}$	$3{,}92 \cdot 10^{-5}$	$8{,}03 \cdot 10^{-6}$	$5{,}11 \cdot 10^{-7}$

Aus dem Gesagten ergibt sich bei der Zusammenstellung von (7), (8) und (2)

$$J_\Theta = \frac{C_1(1 + \cos^2\Theta)}{\sin\frac{\Theta}{2}}, \tag{9}$$

wo

$$C_1 = \frac{A \cdot B \cdot \lambda}{4\pi\varrho_{max}}$$

ist. Die Gleichung (9) zeigt, daß das Licht hier nicht symmetrisch nach vorn und hinten zerstreut wird. Natürlich ist die erhaltene Gleichung

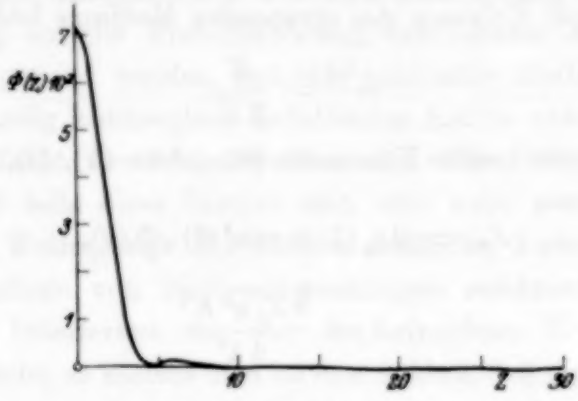


Fig. 1.

keine exakte und kann z. B. nicht für sehr kleine Θ angewendet werden***. Außerdem muß bemerkt werden, daß in Fällen, wo das zerstreute Licht depolarisiert ist, der Faktor $(1 + \cos^2\Theta)$ entsprechend modifiziert werden muß. Bei vollständiger Depolarisation erhält man also:

$$J_\Theta = \frac{C_2}{\sin\frac{\Theta}{2}}; \quad C_2 = \text{const.} \tag{10}$$

* Bei Berechnung von $\Phi(z)$ wurden die Werte von $I_{3/2}(z)$ aus E. Jahnke und F. Emde, Funktionentafeln, Berlin 1928, entnommen.

** Den Wert von $\Phi(z)$ für diesen Fall erhält man aus der Entwicklung:

$$\frac{9\pi}{2}\Phi(z) = \left(1 - \frac{Z^2}{2.5} + \frac{Z^4}{2.4.5.7} - \frac{Z^6}{2.4.5.6.7.9} + \cdots\right)^2.$$

*** Ähnliche Beziehungen würde man für die Zerstreuung von Röntgenstrahlen in einem Elektronengase nach P. Debye erhalten. Vgl. Ann. d. Phys. **46**, 809, 1916.

In der Tabelle 2 sind die Werte von $\lg J_\Theta$ gemäß Formeln (9) und (10) gegeben.

Tabelle 2.

$\Theta =$	5°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	120°	140°
$\lg J_\Theta$ nach Formel (9)	1,51	1,21	0,88	0,68	0,52	0,37	0,25	0,16	0,05	0,00	−0,02	0,01	0,03
$\lg J_\Theta$ nach Formel (10)	1,21	0,91	0,61	0,44	0,32	0,22	0,15	0,09	0,04	0,00	−0,03	−0,09	−0,13

$$C_1 = 0{,}354, \qquad C_2 = 0{,}707.$$

C_1 und C_2 sind so gewählt, daß $\lg J_\Theta = 0$ ist, wenn Θ den Wert 90° hat.

Zur experimentellen Prüfung der theoretischen Ergebnisse ist von Wichtigkeit, möglichst reine Molekularlichtzerstreuung zu untersuchen. Aus den bisher erhaltenen Beobachtungsresultaten scheinen die Messungen von Dorno* der Zerstreuung des Lichtes in der Atmosphäre über Davos

Tabelle 3.

$\Theta =$	42°	46°	51°	66°	77°	83°	97°	$\varphi = 20°$
$\lg J_\Theta =$	0,34	0,30	0,25	0,17	0,12	0,04	−0,05	
$\Theta =$	31°	34°	41°	49°	56°	66°	75°	$\varphi = 30°$
$\lg J_\Theta =$	0,48	0,43	0,38	0,33	0,26	0,16	0,09	
$\Theta =$	20°	25°	31°	37°	42°	50°	60°	77°	$\varphi = 40°$
$\lg J_\Theta =$	0,60	0,56	0,51	0,44	0,39	0,30	0,21	0,08	
$\Theta =$	12°	14°	15°	19°	24°	29°	34°	42°	50°	62°	$\varphi = 50°$
$\lg J_\Theta =$	0,82	0,78	0,75	0,70	0,65	0,58	0,52	0,44	0,33	0,22	
$\Theta =$	9°	13°	15°	19°	24°	29°	38°	46°	53°	$\varphi = 60°$
$\lg J_\Theta =$	0,94	0,86	0,81	0,76	0,69	0,63	0,55	0,43	0,33	
$\Theta =$	10°	14°	16°	20°	33°	42°	$\varphi = 70°$
$\lg J_\Theta =$	0,91	0,83	0,78	0,71	0,57	0,48	
$\Theta =$	21°	26°	32°	40°	$\varphi = 80°$
$\lg J_\Theta =$	0,71	0,65	0,57	0,48	

* C. Dorno, Physik der Sonnen- und Himmelsstrahlung, Braunschweig 1919.

dieser Forderung zu genügen. Aus den Isophotenkarten* des Himmels können bei der Höhe der Sonne gleich 60^0 über dem Horizont relative Werte von J_Θ entnommen werden. Um die Wirkung verschiedener Höhe der untersuchten Punkte des Himmels über dem Horizont zu eliminieren, ist es nötig, die Abhängigkeit der Helligkeit des Himmels als Funktion der Winkelhöhe φ des betreffenden Punktes über dem Horizont zu kennen. Aus den genannten Messungen kann diese Abhängigkeit leicht bestimmt werden. Somit erhält man Reihen von Werten von J_Θ für verschiedene Θ.

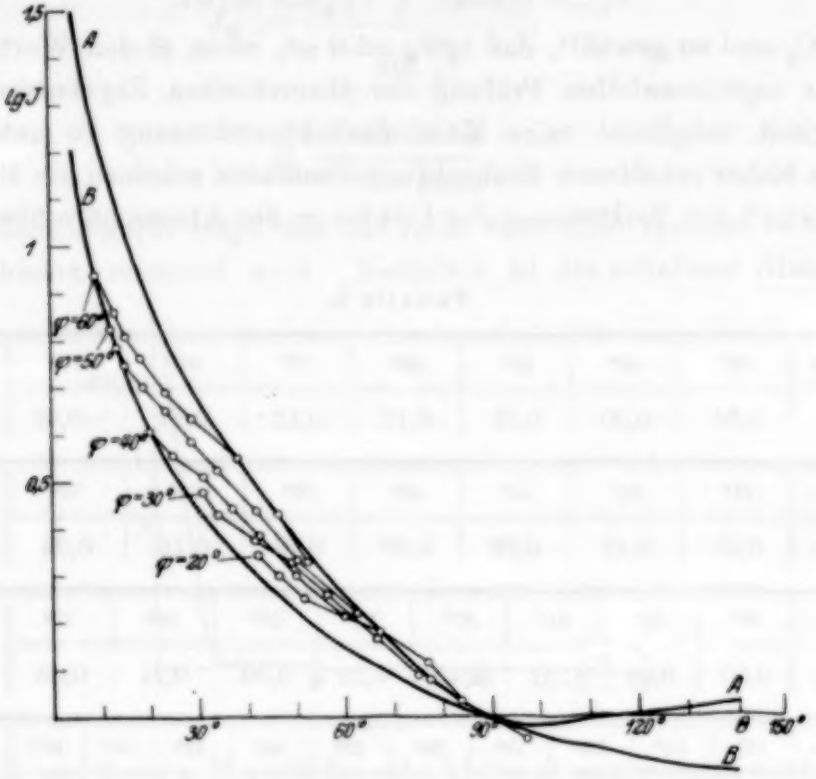


Fig. 2.

Dabei entspricht jeder Reihe ein bestimmter Wert von φ. Da das Himmelslicht teilweise depolarisiert ist, muß erwartet werden, daß die Experimentalpunkte auf einem entsprechenden Diagramm zwischen den theoretischen Kurven, welche die Formeln (9) und (10) darstellen, liegen müssen. Das ist auch tatsächlich der Fall, wie es die Fig. 2 zeigt. Hier entspricht die Kurve A der Formel (9) und B der Formel (10). Bei jeder Experimentalkurve ist der dazu gehörige Wert von φ angegeben. Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der benutzten Werte von $\lg J_\Theta$ für verschiedene Θ und φ.

* C. Dorno, l. c.

Die Experimentalpunkte, welche $\varphi = 70^0$ und $\varphi = 80^0$ entsprechen, sind nicht in Fig. 2 dargestellt, doch ist aus den Werten von $\lg J_\vartheta$ ersichtlich, daß auch hier eine Übereinstimmung zwischen dem Experiment und Theorie festgestellt werden kann.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß qualitativ ähnliche Gesetzmäßigkeiten auch im Falle des Ramaneffektes beobachtet werden können, doch wird darüber Näheres an einer anderen Stelle veröffentlicht werden.

Moskau, Phys. Institut der technischen Hochschule, Dezember 1929.

Autorenregister.

Alexandrow, W. Das Reflexionsvermögen und die Reflexionspolarisation der Elektronenwellen. S. 387.

— Über die Reflexion der Elektronenwellen an dünnen Schichten (vom Standpunkt der erweiterten Wellenmechanik aus). S. 395.

Ambarzumian, V. Über die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre. S. 255.

Auwers, O. v. und Sizoo, G. J. Über den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz von weichem Eisen und über den Einfluß der Scherung auf die Bestimmung der wahren Remanenz. S. 576.

Badger, R. M. und Mecke, R. Die atmosphärische Sauerstoffbande λ 7600 (A-Gruppe). S. 59.

Becker, Fr. Bemerkungen zum Spektrum des Neuen Sternes im Pictor. S. 298.

Bethe, H. Zur Theorie des Zeemaneffektes an den Salzen der seltenen Erden. S. 218.

Beuthe, H. Über neue schwache Linien in der K-Serie der Elemente V bis Y. S. 603.

Boas, Hans. Funkenlichteinrichtung. S. 690.

Brings, Theodor. Über Radiometerkräfte und Entgasung. S. 759.

Brodersen, P. H. Über die Intensitätsverteilung in Linien von Beugungsspektren unter besonderer Berücksichtigung der Linien des Eisens. S. 43.

Dorsch, K. E. und Kallmann, H. Über die Ionisierung von Dicyan durch langsame Elektronen. S. 376.

Dreisch, Th. und Rütten, E. Ultrarote Absorption und Struktur sehr dünner kathodischer Metallschichten. S. 69.

Eberhard, O. v. Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation. S. 528.

Ehrenhaft, F., Reiss, M. u. Wasser, E. Magnetophotophorese und Elektrophotophorese. S. 754.

Eisenschitz, R. und London, F. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften. S. 491.

Fermi, E. Über die magnetischen Momente der Atomkerne. S. 320.

Fleischer, R. und Teichmann, H. Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums. S. 317.

Frank, N. H. Bemerkungen zur Theorie der metallischen Widerstandsänderung in einem Magnetfeld. S. 682.

Fröhlich, K. W. s. Leroux, J. A. A.

Fürth, Reinhold. Über die Messung der Viskosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung. S. 313.

Gnielinski, M. s. Waetzmann, E.

Greinacher, H. Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron. S. 285.

Groot, W. de. Die Konzentration der positiven Ionen im Quecksilber-Neon-Niedervoltbogen. S. 617.

Grotrian, W. Bemerkung über das Intensitätsverhältnis der verbotenen O III-Linien in den Spektren der planetarischen Nebel und der Novae. S. 302.

Haurwitz, B. Bewegungen von Wirbeln mit vertikaler Achse und endlichem kreisförmigem Querschnitt. S. 719.

Heisig, H. s. Waetzmann, E.

Hluška, Franz. Eine Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Jaumannschen Gravitationstheorie. S. 558.

Hoffmann, Gustav. Über Absorption der elektrisch angeregten Dämpfe von Cadmium, Zink und Thallium. S. 457.

Hori, T. Berichtigung. S. 580.

Hückel, E. Zur Quantentheorie der Doppelbindung. S. 423.
Hylleraas, Egil A. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik. S. 624.
Ittmann, G. P. s. Kramers, H. A.
Kallmann, K. und London, F. Zur Quantenmechanik der Energieübertragung. S. 417.
— s. Dorsch, K. E.
Kar, K. C. und Mukherjee, K. K. Verallgemeinerte Statistik und Diracs neue Quantenmechanik. S. 243.
Karnop, R. und Sachs, G. Zur Kinetik der Rekristallisation. S. 464.
Katalinić, Marin. Durch Johnsen Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen. S. 795.
Kerris, Wolfram. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods. S. 20.
Kikuchi, S. und Nordheim, L. Über die kinetische Fundamentalgleichung in der Quantenstatistik. S. 652.
Kirschstein, B. Über Anregung von Quecksilber durch Stoß langsamer Natriumionen. S. 184.
Klarfeld, B. Durchgang eines Hochfrequenzstromes durch eine Entladung in Gasen. S. 379.
Knauer, F. und Stern, O. Bemerkung zu der Arbeit von H. Mayer: „Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlen". S. 414.
Kothari, D. S. s. Majumdar, R. C.
Kramers, H. A. und Ittmann, G. P. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. III. S. 663.
Kreutzer, G. Die Absorption des Wellenzuges im Dielektrikum. S. 825.
Kudar, J. Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls. II. S. 168.
— Dasselbe. III. S. 176.
— Dasselbe. IV. S. 686.
— Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. II. S. 292.
Landsberg, Gr. und Mandelstam, L. Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur. II. S. 364.
— s. Mandelstam, L.
Leontowitsch, M. s. Mandelstam, L.
Leroux, J. A. A., Raub, E. und Fröhlich, K. W. Über das Verhalten von natürlichen und gezüchteten Perlen im ultravioletten Licht. II. S. 307.
London, F. s. Eisenschitz, R.
— s. Kallmann, H.
Lueg, P. Über Sensibilisierung photographischer Platten und Aufnahmen verschiedener Spektren im nahen Ultraroten. S. 13.
Lundquist, Osvald. Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das K-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels. S. 642.
Majumdar, R. C. und Kothari, D. S. Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes. S. 250.
Mandel, H. Einige vergleichende Bemerkungen zur Quantentheorie des Elektrons. S. 782.
Mandelstam, L., Landsberg, G. und Leontowitsch, M. Über die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung in Kristallen (klassische Theorie). S. 334.
— s. Landsberg, Gr.
Margenau, H. Zur Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken. S. 234.
Mark, H. und Wierl, R. Atomformfaktorbestimmung mit Elektronen. S. 741.
Mecke, R. s. Badger, R. M.
Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VI. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Titan. S. 181.
Meitner, Lise u. Orthmann, Wilhelm. Über eine absolute Bestimmung der Energie der primären β-Strahlen von Radium E. S. 143.
Mrozowski, S. Zur Deutung der Träger der Quecksilberbanden. S. 410.
— Bemerkung zur Arbeit von E. Gaviola: „The efficiency of quenching collisions and the radius of the excited mercury atom". S. 716.
Mukherjee, K. K. s. Kar, K. C.
Nordheim, L. s. Kikuchi, S.
Orthmann, W. Ein Differentialkalorimeter zur Absolutbestimmung kleinster Wärmemengen. S. 137.
— s. Meitner, Lise.

Page, Leigh. Bemerkung zu „Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie" von Wilhelm Krottmayer in Wien. S. 284.

Partington, J. R. Bemerkungen zu einer Arbeit von Waetzmann, Gnielinski und Heisig. S. 420.

Picht, Johannes. Bemerkung zu meiner Arbeit: Beiträge zur Wellenoptik ... und zur Optik bewegter Körper. S. 718.

Pokrowski, G. I. Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus den Atomkernen radioaktiver Stoffe. II. S. 845.

— Über den Zusammenhang zwischen Intensität und Ablenkungswinkel bei molekularer Lichtzerstreuung. S. 850.

Pose, H. Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode. S. 156.

Pressentin, H. Sekundärnormalen im Bereiche des Eisenbogenspektrums λ 3600 bis 3000. S. 125.

Pringsheim, Peter u. Schlivitch, S. Über den Ramaneffekt des Wassers. S. 581.

Querbach, Johanna. Über die Spektra von Fe, La, Ca, Ba, Sr, Mg und ihrer Verbindungen im nahen Ultrarot. S. 109.

Raschevsky, N. v. Über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse und die dadurch hervorgerufenen Hystereseerscheinungen. S. 237.

Raub, E. s. Leroux, J. A. A.

Reiss, M. s. Ehrenhaft, F.

Rogowski, W. Die statische Durchschlagsfeldstärke bei Plattenelektroden. S. 776.

Rütten, E. Die ultrarote Durchlässigkeit von dünnen kathodischen Schichten und organischen Substanzen unterhalb 3 μ. S. 1.

— s. Dreisch, Th.

Sachs, G. und Weerts, J. Die Gitterkonstanten der Gold–Silberlegierungen. S. 481.

Sachs, G. s. Karnop, R.

Schaefer, Clemens. Ramaneffekt und ultrarotes Spektrum von CCl_4 und $SiCl_4$. S. 586.

Scheib, Werner. Über das Spektrum des Bormonoxyds. S. 74.

Schlivitch, S. s. Pringsheim, Peter.

Schmidt, Albert. Untersuchungen an Scheiben, die in einer tönenden Luftsäule rotieren. S. 196.

—, Harry. Zur Dynamik der Saiten und Seile. Zweite Mitteilung. Bewegliche Belastungen. S. 269.

— Dasselbe. Dritte Mitteilung. Plötzliche Bremsung beweglicher Belastungen. S. 702.

Sizoo, G. J. s. Auwers, O. v.

Stahel, Ernst. Notiz über die α-Strahlen übernormaler Reichweite des ThC. S. 595.

Stern, O. s. Knauer, F.

Strum, L. Die Phasengeschwindigkeit in der Kinematik der Relativitätstheorie. S. 405.

Széll, Koloman. Über die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase. S. 210.

Tamm, Ig. Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern. S. 345.

Teichmann, H. s. Fleischer, R.

Vlach, B. s. Zahradníček, J.

Waetzmann, E., Gnielinski, M. und Heisig, H. Antwort auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Partington. S. 421.

Wasser, E. s. Ehrenhaft, F.

Weerts, J. s. Sachs, G.

Weizel, W. Über die Banden des Lithiumhydrids und Lithiums. S. 599.

Wierl, R. s. Mark, H.

Winans, J. G. Die Auslöschung der Natriumfluoreszenz durch Fremdgas. S. 631.

Zahradníček, J. und Vlach, B. Eine einfache Beobachtungsmethode des Ramaneffektes in Flüssigkeiten. S. 402.

— Relativistische L-Dubletts im Röntgengebiet. S. 712.

Namenregister für Band 56 bis 60.

Aharoni, J. und Scherrer, P. Die Suszeptibilität des NO-Gases bei verschiedenen Temperaturen **58**, 749.

Akulov, N. S. Über das magnetische Quadrupolmoment des Eisenatoms **57**, 249.

— Über ein Gesetz, das verschiedene Eigenschaften ferromagnetischer Kristalle miteinander verknüpft **59**, 254.

Albrecht, E. Über das Verhältnis der Intensität der modifizierten Strahlung zur unmodifizierten bei der Streuung von Röntgenstrahlen **57**, 326.

Alexandrow, W. Über den Wahrscheinlichkeitsfluß in der Diracschen Erweiterung der Wellenmechanik **56**, 818.

— Die Hyperbelbahnen der α-Strahlenteilchen im Rutherfordschen Versuch nach der erweiterten Wellenmechanik **56**, 830.

— Über Wellengeschwindigkeit und Flußgeschwindigkeit („Korpuskulargeschwindigkeit") einer Welle **57**, 380.

— Das Reflexionsvermögen und die Reflexionspolarisation der Elektronenwellen **60**, 387.

— Über die Reflexion der Elektronenwellen an dünnen Schichten (vom Standpunkt der erweiterten Wellenmechanik aus) **60**, 395.

Alexejew, D. und Awanessow, D. Über die Reaktion von Wasserstoff und Sauerstoff **59**, 864.

Ambarzumian, V. Über die quantitative Spektralanalyse der Sonnenatmosphäre **60**, 255.

Anderson, Wilhelm. Über die Grenzdichte der Materie und der Energie **56**, 851.

— Über den Samazustand „erster Art" und „zweiter Art" **58** 440.

— Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle **58**, 443.

Anderson, Wilhelm. Über die Struktur der Lichtquanten **58**, 841.

— Die „Kraftröhrentheorie" der Lichtquanten und die Thermodynamik der Hohlraumstrahlung **59**, 700.

Arsenjewa, Agnes. Über den Einfluß des Röntgenlichtes auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidphosphore **57**, 163.

Arzybyschew, S. und Parfianowitsch, I. Das Wärmeleitvermögen des Eises **56**, 441.

Atkinson, R. d'E. und Houtermans, F. G. Zur Quantenmechanik der α-Strahlung **58**, 478.

Auwers, O. v. und Sizoo, G. J. Über den Einfluß der Korngröße auf die Remanenz von weichem Eisen und über den Einfluß der Scherung auf die Bestimmung der wahren Remanenz **60**, 576.

Awanessow, D. s. Alexejew, D. **59**, 864.

Badger, R. M. und Mecke, R. Die atmosphärische Sauerstoffbande λ 7600 (A-Gruppe) **60**, 59.

Banow, A. W. Die Auslöschung der Fluoreszenz flüssiger Farbstofflösungen **58**, 811; Berichtigung **59**, 726.

Bay, Z. und Steiner, W. Das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtqnelle für Absorptionsversuche im Ultraviolett. II. **59**, 48.

Becker, Fr. Bemerkungen zum Spektrum des Neuen Sternes im Pictor **60**, 298.

— und Tapia, N. Über abnormes Verhalten der atmosphärischen Extinktion **58**, 742.

—, G. s. Valentiner, S. **57**, 283.

—, Herbert. Direkte Messung der Form und Breite ultraroter Spektrallinien **59**, 583.

— Ein drittes Chlorisotop **59**, 601.

Becquerel, Jean. Einleitung in eine Theorie der magneto-optischen Erscheinungen in Kristallen **58**, 205.

Becquerel, Jean und Haas, W. J. de. Über das Gesetz der paramagnetischen Magnetisierung eines Kristalls und über das Gesetz der paramagnetischen Dispersionsrotation **57**, 11.

Bengtsson, Ernst und Grundström, Birger. Über neue Zinkhydridbanden im Ultraviolett **57**, 1.

— und Rydberg, Ragnar. Über neue Cadmiumhydridbanden im Ultraviolett **57**, 648.

— — Die Bandenspektra von Aluminiumhydrid **59**, 540.

Bethe, H. Berechnung der Elektronenaffinität des Wasserstoffs **57**, 815.

— Zur Theorie des Zeemaneffektes an den Salzen der seltenen Erden **60**, 218.

Beuthe, H. Über neue schwache Linien in der K-Serie der Elemente V bis Y **60**, 603.

Bhatnagar, S. S., Gupta, R. S., Mathur, K. G. und Mathur, K. N. Die Wirkung von Röntgenstrahlen auf kolloidale Lösungen **56**, 684.

Biswas, Baidyanath s. Kar, Kulesh Ch. **59**, 570.

Bloch, F. Bemerkungen zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit **57**, 545.

— Zum elektrischen Widerstandsgesetz bei tiefen Temperaturen **59**, 208.

Boas, Hans. Funkenlichteinrichtung **60**, 690.

—, W. und Schmid, E. Bemerkungen zur Kristallplastizität **56**, 516.

— — Über die Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung von Cadmiumkristallen **57**, 575.

Böning, P. Zur Natur des elektrischen Durchschlags fester Körper **56**, 446.

Bonino, G. B. und Brüll, L. Ramanspektrum und geometrische Isomerie. Über das Ramanspektrum der beiden Formen von Dichloräthylen **58**, 194.

Born, Max. Zur Theorie des Kernzerfalls **58**, 306.

Bothe, W. Zur Vereinfachung der Koinzidenzzählungen **59**, 1.

— und Kolhörster, W. Das Wesen der Höhenstrahlung **56**, 751.

Braunbek, W. Fließen und Nachwirkungserscheinungen bei zähen Stoffen **57**, 501.

— Bemerkung zur Frage des elektrischen Widerstandes dünner Metallschichten **59**, 191.

Brings, Theodor. Über Radiometerkräfte und Entgasung **60**, 759.

Brodersen, P. H. Über die Intensitätsverteilung der Linien von Beugungsspektren unter besonderer Berücksichtigung der Linien des Eisens **60**, 43.

Bronstein, M. Zum Strahlungsgleichgewichtsproblem von Milne **58**, 696.

— Über das Verhältnis der effektiven Temperatur der Sterne zur Temperatur ihrer Oberfläche **59**, 144.

Brück, H. s. Schüler, H. **56**, 291; **58**, 735.

Brüll, L. s. Bonino, G. B. **58**, 194.

Bruggencate, P. ten. Die Bestimmung einer allgemeinen Absorption des Lichts im Weltraum **57**, 631.

Burgers, W. G. Über die Unterschiede in Raumgitterstörung und Textur zwischen Rand- und Kernzonen von gezogenem Wolfram-Ein- und -Vielkristalldraht **58**, 11.

— Über das Auftreten einer orientierten Rekristallisation bei Aluminium **59**, 651.

Butkow, K. Absorptionsspektren und Art der chemischen Bindung der Thallohalogenide im Dampfzustande **58**, 232.

Cario, G. und Kaplan, J. Das sichtbare Nachleuchten des aktiven Stickstoffs **58**, 769.

Carrelli, Antonio. Über die longitudinale Verteilung der Photoelektronen **56**, 694.

Casimir, H. B. G. Zur quantenmechanischen Behandlung des Kreiselproblems **59**, 623.

Clausing, P. Über die Entropieverminderung in einem thermodynamischen System bei Eingriffen intelligenter Wesen **56**, 671.

Cranz, C. und Schardin, H. Kinematographie auf ruhendem Film mit extrem hoher Bildfrequenz **56**, 147.

Das, Panchanon. Über das Viellinienspektrum des Wasserstoffs **59**, 243.

Deodhar, D. B. Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum **57**, 570.
Dieke, G. H. Über die Eigenschaften einer Klasse von Molekültermen, insbesondere der Terme des Heliummoleküls **57**, 71.
—, Imanishi, S. und Takamine, T. Neue Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. III. **57**, 305.
Donat, K. und Philipp, K. Der Einfluß der Auffängertemperatur auf die Ausbeute beim β-Rückstoß von ThB **59**, 6.
Dorsch, K. E. und Kallmann, H. Über die Ionisierung von Dicyan durch langsame Elektronen **60**, 376.
Dreisch, Th. und Rütten, E. Ultrarote Absorption und Struktur sehr dünner kathodischer Metallschichten **60**, 69.
Druyvesteyn, M. J. Das Nachleuchten von Glimmlampen mit Neon, Argon und Neon mit einigen Prozent Argon **57**, 292.
Ebeling, Ingo. Metallreflexion. III. Optik der Alkalimetallablagerungen auf Glas (1. Mitteilung). **58**, 333; Berichtigung S. 862.
Eberhard, O. v. Kritische Untersuchung der in der Literatur zu findenden Formeln für die Störung der Geschoßbewegung im Vakuum durch die Erdrotation **60**, 528.
Edlén, Bengt s. Ericson, Algot **59**, 656.
Eggert, J. und Noddack, W. Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Platten. Bemerkungen zu einer Arbeit von H. H. Schmidt und F. Preschner **58**, 861.
Ehrenfest, P. Bemerkungen über den Diamagnetismus von festem Wismut **58**, 719.
Ehrenhaft, F., Reiss, M. u. Wasser, E. Magnetophotophorese und Elektrophotophorese **60**, 754.
— und Wasser, E. Eine zusammenfassende Darstellung der Untersuchungen über das Widerstandsgesetz unter Berücksichtigung metallischer Teilchen hoher Dichte in Gasen **59**, 727.
Eisenschitz, R und London, F. Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften **60**, 491.
Elenbaas, W. Intensitäten im He-Spektrum als Funktion von Druck und Elektronengeschwindigkeit. II. **59**, 289.
— s. Ornstein, L. S. **59**, 306.
Ende, Werner. Intensitätsmessungen an Multipletts von Quecksilber und Neon bei Anregung der Linien durch Elektronenstoß **56**, 503.
Ericson, Algot und Edlén, Bengt. Serienspektren der leichtesten Elemente im extremen Ultraviolett **59**, 656.
Eropkin, D. J. Über die Strahlenbrechung an der Grenze von bewegten Medien **58**, 268.
Fedorow, N. T. und Fedorowa, V. J. Untersuchungen auf dem Gebiete des Farbensehens **57**, 855.
Fedorowa, V. J. s. Fedorow, N. T. **57**, 855.
Feiner, Hans. Auswertung von Messungsergebnissen an Öltröpfchen der Radiengrößen $3{,}4 \cdot 10^{-5}$ cm bis $11.4 \cdot 10^{-5}$ cm nach der Ehrenhaftschen Methode und deren Fehlerbestimmung **59**, 731.
Fermi, E. Über das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten der Alkalien **59**, 680.
— Über die magnetischen Momente der Atomkerne **60**, 320.
Filippov, A. und Prokofjew, W. Anomale Dispersion des Natriumdampfes im Sichtbaren und Ultraviolett **56**, 458.
Finkelnburg, W. Ramaneffekt und Wasserstoffspektrum **58**, 425.
Fleischer, R. und Teichmann, H. Über den Einfluß von Stickoxyd auf die lichtelektrische Empfindlichkeit des Kaliums **60**, 317.
Fock, V. Geometrisierung der Diracschen Theorie des Elektrons **57**, 261.
Fokker, A. D. Ein invarianter Variationssatz für die Bewegung mehrerer elektrischer Massenteilchen **58**, 386.
Forró, Magdalene. Über die NaCl-Phosphore mit Cu^{I}-Zusatz **56**, 235.
— Über die Absorptionsspektra einiger Alkalihalogenidphosphore bei hohen Temperaturen **56**, 534.

Forró, Magdalene. Über die Absorptionsspektra von sechs weiteren Alkalihalogenidphosphoren mit Tl-Zusatz **58**, 613.
Franck, J. s. Hippel, A. v. **57**, 696.
Frank, N. H. Bemerkungen zur Theorie der metallischen Widerstandsänderung in einem Magnetfeld **60**, 682.
Freeman, Ira M. Über das Leuchten des Argons in der Verzweigung einer Entladungsröhre **59**, 635.
Frenkel, J. Über quantenmechanische Energieübertragung zwischen atomaren Systemen **58**, 794.
— Zur Theorie der Resonanzverbreiterung von Spektrallinien **59**, 198.
— Eine Revision der klassischen Theorie der Stoßwirkungen in einem Gase **59**, 640.
— Über die Formel für das mittlere Gitterpotential **59**, 649.
— und Semenoff, N. Chemische Kräfte und molekulare Attraktion **59**, 638.
Friesen, Sten v. Präzisionsmessungen in der K-Serie der Elemente Titan und Vanadium **58**, 781.
Fröhlich, K. W. s. Leroux, J. A. A. **60**, 307.
Fürth, Reinhold. Über einen Zusammenhang zwischen quantenmechanischer Unschärfe und Struktur der Elementarteilchen und eine hierauf begründete Berechnung der Massen von Proton und Elektron **57**, 429.
— Über die Messung der Viskosität sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit Hilfe der Brownschen Bewegung **60**, 313.
Gallitelli, P. s. Seemann, H. **58**, 823.
Gaunt, J. A. Über die Strahlung der freien Elektronen im Coulombfeld **59**, 508.
Gaviola, E. Zur Kritik und zum Verständnis der Quantentheorie **58**, 651.
Gebauer, R. s. Rausch von Traubenberg, H. **56**, 254.
Gerlach, Walther. Magnetische Widerstandsänderung und spontane Magnetisierung **59**, 847.
Ghosh, P. N., Mahanti, P. C. und Mukherjee, B. C. Über die Dielektrizitätskonstante und die Molekularstruktur von CS_2 und N_2O **58**, 200.
Glagolewa-Arkadiewa, A. Messungen in dem Gebiete der ultrahertzschen und der Wärmewellen **58**, 134.
Gleich, G. v. Über die Grundlagen der Einsteinschen Gravitationstheorie **56**, 262.
— Einige Bemerkungen zum Michelsonversuch **59**, 132.
Glumac, Vladimir. Beitrag zur theoretischen Begründung der kinetischen Gastheorie **56**, 432.
Gnielinski, M. s. Waetzmann, E. **58**, 449; **60**, 421.
Göler, v. und Sachs, G. Walz- und Rekristallisationstextur regulär-flächenzentrierter Metalle. III. **56**, 477; IV. **56**, 485; V. **56**, 495.
Goldhammer, A. D. Über die elektrische Leitfähigkeit von natürlichen und künstlichen Na Cl-Kristallen **57**, 173.
Greinacher, H. Über das Verhältnis der Massen von Proton und Elektron **60**, 285.
Gremmer, W. Serien im Xenonbogenspektrum **59**, 154.
Groosmuller, J. Th. und Lakeman, C. Über Ausmessung ultramikroskopischer Strichgitter **59**, 215.
Groot, W. de. Die Konzentration der positiven Ionen im Quecksilber-Neon-Niedervoltbogen **60**, 617.
Grotrian, W. Bemerkung über das Intensitätsverhältnis der verbotenen O III-Linien in den Spektren der planetarischen Nebel und der Novae **60**, 302.
Grundström, Birger s. Bengtsson, Ernst **57**, 1.
Gülke, R. Über die Polarisation der Thallium-Fluoreszenz **56**, 524.
Güntherschulze, A. Der Kathodenfall der Glimmentladung in Abhängigkeit von der Stromdichte bei Spannungen bis 3000 Volt **59**, 433.
Gupta, R. S. s. Bhatnagar, S. S. **56**, 684.
Guth, E. Notiz über den normalen quadratischen Zeemaneffekt **58**, 368.
Haas, W. J. de s. Becquerel, Jean **57**, 11.
Hanle, W. Messung von Anregungsfunktionen im Heliumspektrum **56**, 94.

Hansen, M. Zur Kenntnis des Vergütungsvorganges in Legierungen. I. Der Vorgang der Entmischung übersättigter β (Cu—Zn)-Mischkristalle durch Alterung bei verschiedenen Temperaturen **59**, 466.

Haurwitz, B. Bewegungen von Wirbeln mit vertikaler Achse und endlichem, kreisförmigem Querschnitt **60**, 719.

Heisenberg, W. und Pauli, W. Zur Quantendynamik der Wellenfelder **56**, 1.

— — Zur Quantentheorie der Wellenfelder. II. **59**, 168.

Heisig, H. s. Waetzmann, E. **58**, 449; **60**, 421.

Hengstenberg, J. Ein röntgenographischer Nachweis der elektrischen Polarisation eines Kristallgitters **58**, 345.

Herzberg, Gerhard. Zum Aufbau der zweiatomigen Moleküle **57**, 601.

Hevesy, G. v. und Seith, W. Der radioaktive Rückstoß im Dienste von Diffusionsmessungen **56**, 790; Berichtigung **57**, 869.

Hilsch, R. und Pohl, R. W. Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide **57**, 145.

— — Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet **59**, 812.

Hippel, A. v. und Franck, J. Der elektrische Durchschlag und Townsends Theorie **57**, 696.

Hlučka, Franz. Eine Untersuchung über die Leistungsfähigkeit der Jaumannschen Gravitationstheorie **60**, 558.

Hochberg, J. s. Petrikaln, A. **59**, 114.

Hoffmann, G. und Pose, H. Nachweis von Atomtrümmern durch Messung der Ionisation eines einzelnen H-Strahls **56**, 405.

—, Gustav. Über Absorption der elektrisch angeregten Dämpfe von Cadmium, Zink und Thallium **60**, 457.

Honda, Kotarô. Über den pyromagnetischen Effekt und die magnetische Ablenkung von Atomstrahlen auf Grund der neuen Theorie des Magnetismus **56**, 857.

Hori, Takeo. Über die Struktur der CH-Bande 3143 Å und einer neuen NH-Bande 2530 Å. **59**, 91; Berichtigung **60**, 580.

Horowitz, G. Über eine mögliche Form des metallischen Stickstoffs **58**, 710.

Houtermans, F. G. s. Atkinson, R. d'E. **58**, 478.

Hückel, E. Zur Quantentheorie der Doppelbindung **60**, 423.

Hylleraas, Egil A. Die Elektronenaffinität des Wasserstoffatoms nach der Wellenmechanik **60**, 624.

Imanishi, S. s. Dieke, G. H. **57**, 305.

Infeld, Leopold. Kausalgesetz und Quantenmechanik **57**, 411.

Ittmann, G. P. s. Kramers, H. A. **58**, 217; **60**, 663.

Jabłoński, A. s. Kapuściński, W. **57**, 692.

Jaumann, Johannes. Die Frequenzabhängigkeit der Lichtschwingungen des tönenden Lichtbogens **59**, 386.

Jazyna (Jacyno), Witold. Die innere spezifische Wärme der Körper. I. **57**, 341.

— Über die Anomalie des Wassers. II. **58**, 429.

— Die innere potentielle Energie und Ausdehnungskoeffizienten des Wassers. III. **58**, 436.

— Die thermodynamische Berechnung der Kompressibilität des Wassers **58**, 858.

Kallmann, H. s. Dorsch, K. E. **60**, 376.

— und London, F. Zur Quantenmechanik der Energieübertragung **60**, 417.

— und Rosen, B. Ionisations- und Dissoziationsvorgänge in einfachen Gasen **58**, 52.

Kantorowicz, O. s. Seemann, H. **58**, 823.

Kaplan, J. s. Cario, G. **58**, 769.

Kapuściński, W. und Jabłoński, A. Über die Träger der im Cadmiumdampf beobachteten Absorptions- und Fluoreszenzbanden **57**, 692.

Kar, Kulesh Chandra. Die Theorie der intermittierenden Wirkung und die Serienspektren **57**, 416.

— und Biswas, Baidyanath. Theorie der intermittierenden Wirkung und ultrarotes Bandenspektrum **59**, 570.

— und Mukherji, K. K. Das Strahlungsgesetz nach der Schrödingerschen Theorie **56**, 286.

Kar, K. C. und Mukherjee, K. K. Verallgemeinerte Statistik und Schrödingermechanik **59**, 102.
— — Verallgemeinerte Statistik und Diracs neue Quantenmechanik **60**, 243.
Karnop, R. und Sachs, G. Zur Kinetik der Rekristallisation **60**, 464.
Kast, W. Zum Ramaneffekt im Röntgengebiet **58**, 519.
Katalinić, Marin. Durch Johnsen-Rahbekschen Effekt erzeugte Schwingungen an Quecksilbertropfen **60**, 795.
Kaufmann, W. Bemerkungen zum sogenannten „Barometereffekt" der Höhenstrahlung **59**, 573.
Kellner, G. W. Die Kausalität in der Quantenmechanik. II. **59**, 820.
—, L., geb. Sperling. Untersuchungen im Spektralgebiet zwischen 20 und 40 μ **56**, 215.
Kellström, Gunnar. Wellenlängenbestimmungen in der L-Reihe der Elemente 29 Cu bis 20 Ca mit Plangitterspektrograph **58**, 511.
Kerris, Wolfram. Ausmessung des Funkenspektrums des Jods **60**, 20.
Kienle, H. und Siedentopf, H. Über die Durchlässigkeit von Keilen aus kathodenzerstäubtem Platin **58**, 726.
Kikuchi, S. und Nordheim, L. Über die kinetische Fundamentalgleichung in der Quantenstatistik **60**, 652.
Kirejew, Valentin. Über die Methoden zur Bestimmung der Verdampfungswärme von Flüssigkeitsgemischen **57**, 403.
Kirschstein, B. Über Anregung von Quecksilber durch Stoß langsamer Natriumionen **60**, 184.
Kiuti, M. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei den Balmerschen Linien **57**, 658.
Klarfeld, B. Durchgang eines Hochfrequenzstromes durch eine Entladung in Gasen **60**, 379.
Klein, O. Zur Frage der Quantelung des asymmetrischen Kreisels **58**, 730.
Knauer, Friedrich. Über die Möglichkeit, das magnetische Moment des freien Elektrons nachzuweisen **59**, 807.
— und Stern, O. Bemerkung zu der Arbeit von H. Mayer: „Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlen" **60**, 414.
Kneschke, A. s. Teichmann, H. **57**, 394.
Koch, Werner. Über den Fremdionengehalt einiger Alkalihalogenidphosphore **57**, 638.
— Über Absorption und Dispersion von Alkalihalogenidphosphoren von bekanntem Fremdionengehalt **59**, 378.
Koczkás, Julius v. Die ultraviolette Absorption der anorganischen Salzlösungen. I. (Die Absorption der Chloride.) **59**, 274.
Kolhörster, W. s. Bothe, W. **56**, 751.
Kondratjew, V. und Leipunsky, A. Zur Frage nach der Geschwindigkeit der Molekülbildung aus freien Atomen **56**, 353.
Kopfermann, H. und Tietze, W. Die Linienabsorption des Quecksilberdampfes für die Linie 2537 Å **56**, 604.
Korn, Arthur. Die Brücke von der klassischen Mechanik zur Quantenmechanik **56**, 370.
Kothari, D. S. s. Majumdar, R. C. **60**, 250.
Kramers, H. A. und Ittmann, G. P. Zur Quantelung des asymmetrischen Kreisels. II. **58**, 217; III. **60**, 663.
Kreutzer, G. Die Absorption des Wellenzuges im Dielektrikum **60**, 825.
Kroebel, Werner. Über die Entstehung der langwelligen ultraroten Strahlung des Quecksilbers **56**, 114.
Krottmayer, Wilhelm. Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie **56**, 288.
Kudar, J. Der wellenmechanische Charakter des β-Zerfalls **57**, 257; **60**, 168, 170, 686.
— Bemerkung zum quantenmechanischen Problem der Ionisierung beim Starkeffekt **57**, 705.
— Die wellenmechanische Bedingung für die Stabilität der Atomkerne **57**, 710.
— Über die Verweilzeit der Korpuskeln im Gebiet der „negativen kinetischen Energie" **58**, 48.
— Über den Zusammenstoß zwischen freien und gebundenen α-Teilchen **58**, 129.

Kudar, J. Wellenmechanische Begründung der Nernstschen Hypothese von der Wiederentstehung radioaktiver Elemente. II. **60**, 292.
Lakeman, C. s. Groosmuller, J. Th. **59**, 215.
Lammert, Berthold. Herstellung von Molekularstrahlen einheitlicher Geschwindigkeit **56**, 244.
Lanczos, Cornel. Die tensoranalytischen Beziehungen der Diracschen Gleichung **57**, 447.
— Zur kovarianten Formulierung der Diracschen Gleichung **57**, 474.
— Die Erhaltungssätze in der feldmäßigen Darstellung der Diracschen Theorie **57**, 484.
— Über eine invariante Formulierung der Erhaltungssätze in der allgemeinen Relativitätstheorie **59**, 514.
Landé, A. Zur Quantenelektrik von G. Mie **57**, 713.
Landsberg, Gr. s. Mandelstam, L. **60**, 334.
— und Mandelstam, L. Lichtzerstreuung in Kristallen bei hoher Temperatur **58**, 250; II. **60**, 364.
— und Wulfsohn, K. Molekulare Lichtzerstreuung in festen Körpern. III. Intensität des von kristallinischem Quarz zerstreuten Lichtes **58**, 95.
Lasareff, P. Über das Gesetz der Wirkung der kurzdauernden Lichtreize auf das Auge beim Dunkelsehen **56**, 845.
Lauster, F. Zur Frage der elektrischen Leitfähigkeit des geschmolzenen Siliciums **59**, 83.
Lawrow, F. A. s. Malinowski, A. E. **59**, 690.
Lax, E. und Pirani, M. Die Bestimmung der Geschwindigkeit der Gasströmung in gasgefüllten Glühlampen **58**, 7.
Leipunsky, A. s. Kondratjew, V. **56**, 353.
— und Schechter, A. Dissoziation durch Stoß positiver Ionen **59**, 857.
— und Strauff, E. Stöße zweiter Art zwischen Elektronen und angeregten Molekülen **58**, 104.
Lenz, W. Die Wellenfunktion und Geschwindigkeitsverteilung des entarteten Gases **56**, 778.
Leontowitsch, M. s. Mandelstam, L. **60**, 334.
— s. Tamm, Ig. **57**, 354.
Leroux, J. A. A., Raub, E. und Fröhlich, K. W. Über das Verhalten von natürlichen und gezüchteten Perlen im ultravioletten Licht. II. **60**, 307.
Levy, S. und Rausch v. Traubenberg, H. Über eine Intensitätsbeeinflussung der Balmerserie im Kanalstrahl durch schwache Magnetfelder **56**, 435.
Lindberg, Ernst. Über die *M*-Serie des Rheniums **56**, 402.
— Die *M*-Serie der seltenen Erden **57**, 797.
Linnik, W. Über die Beugung der Röntgenstrahlen an einer sehr dünnen Kristallplatte **57**, 667.
Lissütin, A. Die Schwingungen der Quarzlamelle **59**, 265.
Litvinoff, Nina und Litvinoff, W. Die Dielektrizitätskonstante des Äthyläthers im kritischen Zustande **57**, 134.
—, W. s. Litvinoff, Nina **57**, 134.
Löhle, F. Über die Messung des Zerstreuungskoeffizienten der bodennahen Luftschichten **57**, 770.
Löwenthal, Hermann. Zur Kenntnis des Zeemaneffekts und der Hyperfeinstruktur im Antimonbogenspektrum **57**, 822.
London, F. s. Eisenschitz, R. **60**, 491.
— s. Kallmann, H. **60**, 417.
Lorenz, L. s. Samuel, R. **59**, 53.
Ludloff, H. Das Gleichgewicht mehratomiger Gase in der neuen Statistik **57**, 227.
Lueg, P. Über Sensibilisierung photographischer Platten und Aufnahmen verschiedener Spektren im nahen Ultraroten **60**, 13.
Lundquist, Osvald. Über den Einfluß der chemischen Bindung auf das *K*-Röntgenemissionsspektrum des Schwefels **60**, 642.
McCrea, W. H. Emissionslinien als Begleiter von Absorptionslinien in Sternspektren **57**, 367.
Madelung, E. Die Lorentz-Invarianz der Diracschen Theorie in Vektorform **57**, 573.
Mahanti, P. C. s. Ghosh, P. N. **58**, 200

Majumdar, R. C. und Kothari, D. S. Statistische Deutung zur Einsteinschen Ableitung des Planckschen Gesetzes **60**, 250.

Malinowski, A. E. und Lawrow, F. A. Über den Einfluß des elektrischen Feldes auf die Verbrennungsprozesse der Gase **59**, 690.

Mandel, Heinrich. Über den Zusammenhang zwischen der Einsteinschen Theorie des Fernparallelismus und der fünfdimensionalen Feldtheorie **56**, 838.

— Einige vergleichende Bemerkungen zur Quantentheorie des Elektrons **60**, 782.

Mandelstam, L. s. Landsberg, Gr. **58**, 250; **60**, 364.

—, Landsberg, G. u. Leontowitsch, M. Über die Theorie der molekularen Lichtzerstreuung in Kristallen (klassische Theorie) **60**, 334.

Maneff, G. Über die Schwarzschildsche Gleichung der allgemeinen Relativitätstheorie **56**, 421.

Margenau, Heinrich. Die Abweichungen vom Ohmschen Gesetz bei hohen Stromdichten im Lichte der Sommerfeldschen Elektronentheorie **56**, 259.

— Zur Abweichung vom Ohmschen Gesetz bei hohen Feldstärken **60**, 234.

Mark, H. und Wierl, R. Starkeffektintensitäten im Längseffekt **57**, 494.

— — Atomformfaktorbestimmung mit Elektronen **60**, 741.

Masima, M. und Sachs, G. Wärmeeffekte bei der Dehnung von Messingkristallen **56**, 394.

Mathur, K. G. s. Bhatnagar, S. S. **56**, 684.

—, K. N. s. Bhatnagar, S. S. **56**, 684.

Mayer, Herbert. Über die Gültigkeitsgrenzen des Kosinusgesetzes der Molekularstrahlung. (Zweite Mitteilung.) **58**, 373.

Mecke, R. s. Badger, R. M. **60**, 59.

— und Wildt, R. Das Spektrum der Sonnenkorona **59**, 501.

Meissner, W. Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. V. Supraleitfähigkeit von Kupfersulfid **58**, 570.

— Messungen mit Hilfe von flüssigem Helium. VI. Die Übergangskurve zur Supraleitfähigkeit für Titan **60**, 181.

Meitner, Lise und Orthmann, Wilhelm. Über eine absolute Bestimmung der Energie der primären β-Strahlen von Radium E **60**, 143.

Merté, W. Beiträge zur Abbildung des Raumes durch enge Bündel **57**, 747.

Mrozowski, S. Zur Deutung der Träger der Quecksilberbanden **60**, 410.

— Bemerkung zur Arbeit von E. Gaviola: „The efficiency of quenching collisions and the radius of the excited mercury atom" **60**, 716.

Mukherjee, B. C. s. Ghosh, P. N. **58**, 200.

— und Ray, B. B. Kritische Bestimmungen des K-, L_1- und M_1-Niveaus für leichtere Elemente **57**, 345.

Mukherji, K. K. s. Kar, K. C. **56**, 286; **59**, 102; **60**, 243.

Nakamura, Gisaburo. Das Bandenspektrum des Lithiumhydrids **59**, 218.

Narayan, A. L. s. Rao, A. S. **57**, 865; **59**, 687.

Neumann, J. v. Beweis des Ergodensatzes und des H-Theorems in der neuen Mechanik **57**, 30.

Niessen, K. F. Ein Gas in gekreuzten Feldern nach der Quantenmechanik **58**, 63.

Nikolsky, K. Ableitung der Dispersionsformel nach der Diracschen Theorie des Elektrons **56**, 709.

Noddack, W. s. Eggert, J. **58**, 861.

Nordheim, L. s. Kikuchi, S. **60**, 652.

Novobatzky, Karl. Schema einer Feldtheorie **58**, 556.

Oldenberg, O. Über den Zerfall von Molekülen durch Rotation **56**, 563.

— Über die magnetische Auslöschung der Jodfluoreszenz **57**, 186.

— Zwei Verfahren zur empfindlichsten Untersuchung photographischer Aufnahmen **58**, 722.

Ornstein, L. S. und Elenbaas, W. Optische Bestimmung des Wirkungsquerschnitts von He-Atomen gegenüber Elektronen **59**, 306.

— und Rekveld, J. Prüfung des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes durch Intensitätsmessungen im Ramaneffekt von Tetrachlorkohlenstoff **57**, 539.

Orthmann, W. Ein Differentialkalorimeter zur Absolutbestimmung kleinster Wärmemengen **60**, 137.
—, Wilhelm s. Meitner, Lise **60**, 143.
Page, Leigh. Bemerkung zu „Der Fizeausche Versuch und die spezielle Relativitätstheorie" von Wilhelm Krottmayer in Wien **60**, 284.
Parfianowitsch, I. s. Arzybyschew, S. **56**, 441.
Partington, J. R. Bemerkungen zu einer Arbeit von Waetzmann, Gnielinski und Heisig **60**, 420.
Patai, E. Eine Methode zur Bestimmung von Kontaktpotentialen **59**, 697.
Pauli, W. s. Heisenberg, W. **56**, 1; **59**, 168.
Peierls, R. Über die Existenz stationärer Zustände **58**, 59.
Penning, F. M. Über die Erhöhung der Zündspannung von Neon-Argon-Gemischen durch Bestrahlung **57**, 723.
Perrier, Albert. Zur Temperaturabhängigkeit der Piezoelektrizität **58**, 805.
Persson, Elis. Über den Bau der Heuslerschen Legierungen **57**, 115.
Pestel, E. s. Weizel, W. **56**, 197.
Petrikaln, A. und Hochberg, J. Zum Ramaneffekt hochschmelzender Substanzen **59**, 114.
Philipp, K. s. Donat, K. **59**, 6.
Picht, Johannes. Beiträge zur Wellenoptik von Strahlenbündeln endlicher Öffnung und zur Optik bewegter Körper **58**, 667; Bemerkung dazu **60**, 718.
Pirani, M. s. Lax, E. **58**, 7.
Placzek, G. Zur Theorie des Ramaneffekts **58**, 585.
Podaschewsky, M. Über die Wirkung der plastischen Deformation auf den inneren Photoeffekt in Steinsalzkristallen **56**, 362.
Pohl, R. W. s. Hilsch, R. **57**, 145; **59**, 812.
Pohle, K. A. s. Sauerwald, F. **56**, 576.
Pokrowski, G. I. Über die Synthese von Elementen. III. **57**, 560.
— Welcher Natur ist die Ruhemasse der Lichtquanten? **57**, 566.
Pokrowski, G. I. Wo soll die Masse der potentiellen Energie eines Elementarteilchens lokalisiert werden? Eine Bemerkung zur Arbeit von Wilhelm Anderson über die Kontraktionsenergie der Sterne **58**, 700.
— Über das Wahrscheinlichkeitsgesetz bei dem Zerfall radioaktiver Stoffe sehr kleiner Konzentration **58**, 706.
— Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus Atomkernen radioaktiver Stoffe durch kurzwellige Strahlung **59**, 427.
— Über das Herausschleudern von α-Teilchen aus den Atomkernen radioaktiver Stoffe. II. **60**, 845.
— Über den Zusammenhang zwischen Intensität und Ablenkungswinkel bei molekularer Lichtzerstreuung **60**, 850.
Pokrowsky, S. Über einen möglichen Zusammenhang zwischen der Planckschen Konstante h und den ponderomotorischen Wirkungen zirkular polarisierter Strahlen **57**, 278.
Pose, H. Messungen von Atomtrümmern aus Aluminium, Beryllium, Eisen und Kohlenstoff nach der Rückwärtsmethode **60**, 156.
— s. Hoffmann, G. **56**, 405.
Press, A. Über den allgemeinen thermodynamischen integrierenden Faktor der Entropiefunktion **56**, 131.
Pressentin, H. Sekundärnormalen im Bereiche des Eisenbogenspektrums λ 3600 bis 3000 **60**, 125.
Pretschner, Fr. s. Schmidt, H. H. **58**, 139; **59**, 148.
Pringsheim, Peter. Zwei Bemerkungen über den Unterschied von Lumineszenz- und Temperaturstrahlung **57**, 739.
— und Schlivitch, S. Über den Ramaneffekt des Wassers **60**, 581.
— und Yost, M. Über den Ramaneffekt einiger wässeriger Lösungen **58**, 1.
Prins, J. A. Über die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten und Lösungen **56**, 617.
Prokofjew, W. Über die Wahrscheinlichkeiten der verbotenen s, d-Übergänge der Alkalimetalle **57**, 387.
— Berechnung der Zahlen der Dispersionszentren des Natriums **58**, 255.

Prokofjew, W. s. Filippov, A. **56**, 458.
Querbach, Johanna. Über die Spektra von Fe, La, Ca, Ba, Sr, Mg und ihrer Verbindungen im nahen Ultrarot **60**, 109.
Quittner, Franz. Feldstärkenabhängigkeit des elektrischen Ionenleitvermögens von Einkristallen **56**, 597.
Rao, A. S. Über das zweite Funkenspektrum des Selens **58**, 251.
— und Narayan, A. L. Über das As III-Spektrum **57**, 865.
— — Über das zweite Funkenspektrum des Bleies **59**, 687.
Raschevsky, N. v. Zur Theorie der bei Diffusion in kleinen Tropfen entstehenden Gleichgewichtsfiguren im Zusammenhang mit dem Formproblem in der Physik **56**, 297.
— Über einige besondere Fälle von Hysterese-Erscheinungen in physikalisch-chemischen Systemen und über deren mögliche Beziehung zu einigen biologischen Problemen **58**, 523.
— Über durch Diffusion und Auflösung verursachte Wachstumserscheinungen in kleinen Tropfen **59**, 558.
— Zur Thermodynamik von Systemen mit mehreren Gleichgewichten **59**, 562.
— Über den zeitlichen Verlauf der thermodynamischen Prozesse und die dadurch hervorgerufenen Hystereseerscheinungen **60**, 237.
Raub, E. s. Leroux, J. A. A. **60**, 307.
Rausch von Traubenberg, H. und Gebauer, R. Über den Starkeffekt II. Ordnung bei der Balmerserie des Wasserstoffs. II. **56**, 254.
— s. Levy, S. **56**, 435.
Rawlins, F. I. G. Bemerkung über zwei Theoreme bei der Gasentartung **58**, 830.
Ray, B. B. s. Mukherjee, B. C. **57**, 345.
Reichenbächer, Ernst. Eine wellenmechanische Zweikomponententheorie **58**, 402.
Reiss, M. s. Ehrenhaft F. **60**, 754.
Rekveld, J. s. Ornstein, L. S. **57**, 539.
Rewutzka, M. A. Die Abhängigkeit der Größe des Brennfleckes an der Antikathode der Röntgenröhre von der Stromstärke **57**, 556.
Rogowski, W. Die statische Durchschlagsfeldstärke bei Plattenelektroden **60**, 776.
Rosen, B. s. Kallmann, H. **58**, 52.
Rosenfeld, L. Über die longitudinalen Eigenlösungen der Heisenberg-Paulischen elektromagnetischen Gleichungen **58**, 540.
— Zur Theorie des Faradayeffekts **57**, 835.
Rütten, E. Die ultrarote Durchlässigkeit von dünnen kathodischen Schichten und organischen Substanzen unterhalb $3\,\mu$ **60**, 1.
— s. Dreisch, Th. **60**, 69.
Rumer, Georg. Form und Substanz **58**, 273.
Rump, W. s. Warburg, E. **58**, 291.
Rupp, E. Über selektive Absorption und Reflexion langsamer Elektronen an Metallen **58**, 145.
— Raum- und Flächengitterinterferenzen an Glimmer mit Elektronen **58**, 766.
Rydberg, Ragnar s. Bengtsson, Ernst **57**, 648; **59**, 540.
Ryde, Nils. Über Serien von Kombinationslinien im Neonspektrum **59**, 836.
Sachs, G. s. Göler, v. **56**, 477, 485, 495.
— s. Karnop, R. **60**, 464.
— s. Masima, M. **56**, 394.
— und Weerts, J. Die Orientierung einzelner durch Rekristallisation gewonnener Kristalle **59**, 497.
— — Die Gitterkonstanten der Gold–Silberlegierungen **60**, 481.
Samuel, R. und Lorenz, L. Über den Übergang von unpolarer zu polarer Bindung **59**, 53.
Sauerwald, F. und Pohle, K. A. Über den Bruchvorgang in Eisen bei tiefen Temperaturen **56**, 576.
— und Sperling, Th. Über die Beeinflussung der Umwandlungspunkte von Eisen und Stahl durch Verformung **56**, 544.
Schaefer, Clemens. Ramaneffekt und ultrarotes Spektrum von CCl_4 und $SiCl_4$ **60**, 586.
Schames, Léon. Ausdehnungs- und Spannungskoeffizient der Gase und die absolute Temperatur des Eispunktes **57**, 804.

Schames, Léon. Wo tritt der größte Joule-Thomsoneffekt auf? **57**, 808.

Schanz, Georg. Untersuchung der Wellenlängenabhängigkeit des Streustrahlungskoeffizienten nach einer integrierenden Meßmethode **57**, 669.

Schardin, H. s. Cranz, C. **56**, 147.

Schaposchnikow, K. Bemerkung zur Arbeit des Herrn W. Anderson: „Die Beziehung zwischen dem Gasdruck und der translatorischen Energie der Gasmoleküle" **59**, 725.

Schechter, A. s. Leipunsky, A. **59**, 857.

Scheib, Werner. Über das Spektrum des Bormonoxyds **60**, 74.

Scherrer, P. s. Aharoni, J. **58**, 749.

Schlivitch, S. s. Pringsheim, Peter **60**, 581.

Schmerwitz, G. s. Wehnelt, A. **57**, 533.

Schmid, E. s. Boas, W. **56**, 516; **57**, 575.

— und Vaupel, O. Festigkeit und Plastizität von Steinsalzkristallen **56**, 308.

—, R. Über den Einfluß des magnetischen Feldes auf die Linien der NO-β-Banden und über den Dublettcharakter der NO-δ-Banden **59**, 42.

— Über die Intensitätsverhältnisse der NO-Banden **59**, 850.

—, W. E. Röntgenographische Untersuchung statistischer Anisotropie in Kristallhaufwerken **56**, 740.

Schmidt, Albert. Untersuchungen an Scheiben, die in einer tönenden Luftsäule rotieren **60**, 196.

—, B. Über die Bestimmung der Orientierung von Kristallen mittels Lauediagramm und stereographischer Projektion **58**, 577.

—, Harry. Zur Dynamik der Saiten und Seile. Erste Mitteilung. Plötzliche Belastungsänderungen **59**, 117.

— Zweite Mitteilung: Bewegliche Belastungen **60**, 269.

— Dritte Mitteilung: Plötzliche Bremsung beweglicher Belastungen **60**, 702.

—, H. H. und Pretschner, Fr. Über die Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes bei sensibilisierten und nichtsensibilisierten Trockenplatten **58**, 139; Berichtigung **59**, 148.

Schober, Herbert. Eine neue Formel zur Darstellung der Helladaptation des menschlichen Auges in Abhängigkeit von Reizstärke und Wirkungszeit bei weißen Lichtreizen **56**, 702.

Schocken, Klaus. Über die Schwächungskoeffizienten einiger Gase für kurzwellige Röntgenstrahlen **58**, 39.

Schön, M. Über Totalreflexion langwelliger Röntgenstrahlung **58**, 165.

Schreiber, H. Quantitative chemische Analyse mittels des Röntgenemissionsspektrums **58**, 619.

Schüler, H. Über die Anregung von Spektren zur Untersuchung von Hyperfeinstrukturen **59**, 149.

— und Brück, H. Über Hyperfeinstrukturen in Triplettspektren und ihre Bedeutung für die Bestimmung von Kernmomenten **56**, 291.

— — Über Hyperfeinstrukturen und Kernmomente **58**, 735.

Schulze, Bernhard. Die Anregung des sichtbaren „roten" und „blauen" Argonspektrums durch Elektronenstoß **56**, 378.

Seemann, H., Gallitelli, P. und Kantorowicz, O. Vermeidung von Verunreinigungen der Antikathode in zerlegbaren Elektronenröhren während des Betriebes **58**, 823.

Seith, W. Die Leitfähigkeit fester Bleihalogenide **56**, 802; Berichtigung **57**, 869.

— s. Hevesy, G. v. **56**, 790; **57**, 869.

Semenoff, N. s. Frenkel, J. **59**, 638.

Sen, N. R. Über die Trennung der Wasserstofflinien in parallelen und gekreuzten elektrischen und magnetischen Feldern **56**, 673.

Sexl, Theodor. Zur wellenmechanischen Berechnung der radioaktiven Zerfallskonstanten **56**, 62.

— Zur Theorie der bei der wellenmechanischen Behandlung des radioaktiven α-Zerfalls auftretenden Differentialgleichung **56**, 72.

— Zur Quantenmechanik der α-Strahlung **59**, 579.

Siedentopf, H. Über ein Beleuchtungsdiagramm zur Darstellung optischer Äquivalenzen **56**, 397.

Siedentopf, H. s. Kienle, H. **58**, 726.
Sizoo, G. J. Über das Magnetisierungsdiagramm von Nickeleinkristallen **57**, 106.
— Über das Magnetisierungsdiagramm von Eiseneinkristallen **56**, 649; Berichtigung **58**, 718.
— s. Auwers, O. v. **60**, 576.
Skobelzyn, D. Die spektrale Verteilung und die mittlere Wellenlänge der Ra-γ-Strahlen **58**, 595.
Slopkovitzer, Michael. Über die Bestimmung des Widerstandsgesetzes kleiner Goldkugeln von der Größenordnung 1 bis $2 \cdot 10^{-5}$ cm in Gasen **59**, 754.
Smakula, Alexander. Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide **59**, 603.
Smekal, Adolf. Zur Feldstärkenabhängigkeit der Ionenleitung in Salzkristallen **56**, 579.
— Zum Temperaturgesetz der Ionenleitfähigkeit fester Bleihalogenide **58**, 322.
Söderqvist, Jonas. Der Ramaneffekt in einigen organischen Substanzen **59**, 446.
Sommer, L. A. Über das nächtliche Leuchten der hohen Atmosphären über Göttingen **57**, 582.
— Zur Deutung des Absorptionsspektrums der Sonnenatmosphäre **58**, 573.
Sommermeyer, K. Ein neues Spektrum der gasförmigen Alkalihalogenide und seine Deutung **56**, 548.
Sperling, Th. s. Sauerwald, F. **56**, 544.
Sponer, H. und Watson, William W. Die Molekülabsorption des Jods im Vakuumultraviolett **56**, 184.
Stahel, Ernst. Notiz über die α-Strahlen übernormaler Reichweite des ThC **60**, 595.
Steiner, W. s. Bay, Z. **59**, 48.
Steinke, E. Wasserversenkmessungen der durchdringenden Hessschen Strahlung **58**, 183.
Stern, O. s. Knauer, F. **60**, 414.
Strauff, E. s. Leipunsky, A. **58**, 104.
Strum, L. Die Phasengeschwindigkeit in der Kinematik der Relativitätstheorie **60**, 405.
Stuart, H. A. Über den Kerreffekt an Gasen und Dämpfen. I. Methode und Ergebnisse für SO_2, CH_3Cl, CH_3Br, C_2H_5Cl und $(CH_3)_2O$ **59**, 13; Berichtigung S. 726.
Svensson, Erik. Untersuchung über das Bandenspektrum des Cadmiumhydrids **59**, 333.
Széll, Koloman. Über die Schwankung der Rotationsenergie der mehratomigen Gase **60**, 210.
Takamine, T. s. Dieke, G. H. **57**, 305.
Tamm, Ig. Über die Quantentheorie der molekularen Lichtzerstreuung in festen Körpern **60**, 345.
— und Leontowitsch, M. Bemerkungen zur Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie **57**, 354.
Tapia, N. s. Becker, Fr. **58**, 742.
Tartakowsky, P. Über die Beugung der Elektronen **56**, 416.
— Lichtelektrische Untersuchungen an festen Dielektriken **58**, 394.
Taylor, John B. Eine Methode zur direkten Messung der Intensitätsverteilung in Molekularstrahlen **57**, 242.
Teichmann, Horst. Über die Messung schwacher Wechselströme mit Hilfe von Tellur—Platin-Thermoelementen **59**, 615.
— s. Fleischer, R. **60**, 317.
— und Kneschke, A. Beitrag zur systematischen Aufstellung der Analogien zwischen linearen Gleichungssystemen und Integralgleichungen **57**, 394.
Tietze, W. s. Kopfermann, H. **58**, 604.
Trumpy, B. Übergangswahrscheinlichkeiten im Lithiumatom. IV. **57**, 787.
Unsöld, Albrecht. Über die Balmerserie des Wasserstoffs im Sonnenspektrum **59**, 353.
Valentiner, S. u. Becker, G. Strukturuntersuchungen an Heuslerschen Legierungen **57**, 283.
Vaupel, O. s. Schmid, E. **56**, 308.
Vegard, L. Die Struktur derjenigen Form von festem Stickstoff, die unterhalb 35,5° K stabil ist **58**, 497.
Virtel, S. Bestimmung des Widerstandsgesetzes an submikroskopischen Platin-Probekörpern der Größenordnung 10^{-5} cm **59**, 771.
Vlach, B. s. Zahradníček, J. **60**, 402.

Voigt, K. H. Nachweis des lichtelektrischen Primärstromes in Antimonglanz **57**, 154.
Vrkljan, V. S. Über die Beziehung zwischen der Liouvilleschen und der Stäckelschen Integration mechanischer Probleme **59**, 718.
Waetzmann, E., Gnielinski, M. und Heisig, H. Über Wollaston-Drähte und -Folien und ihre Verwendung als Widerstandsthermometer **58**, 449.
— — — Antwort auf die vorstehenden Bemerkungen des Herrn Partington **60**, 421.
Waller, I. Die Streuung kurzwelliger Strahlung durch Atome nach der Diracschen Strahlungstheorie **58**, 75.
Warburg, E. und Rump, W. Über die Photolyse der Lösungen von Schwefelwasserstoff in Hexan und in Wasser und über die Photolyse von Lösungen im allgemeinen **58**, 291.
Wasser, E. s. Ehrenhaft, F. **59**, 727; **60**, 754.
Watson, William W. s. Sponer, H. **56**, 184.
Wawilow, S. I. Ein Nachtrag zum Aufsatz: Die neuen Eigenschaften der polarisierten Fluoreszenz von Flüssigkeiten **58**, 447.
Weerts, J. s. Sachs, G. **59**, 497; **60**, 481.
Wehnelt, A. und Schmerwitz, G. Die Winkelabhängigkeit des Photoeffekts an Glasplatten für parallel der Einfallsebene polarisiertes Licht **57**, 533.
Weizel, W. Bandenspektren leichter Moleküle. I. Das Spektrum von He_2 und H_2 **56**, 727.
— Aufbau der Molekülzustände aus Atomzuständen und Dissoziation in diese **59**, 320.
— Über die Banden des Lithiumhydrids und Lithiums **60**, 599.
— und Pestel, E. Gesetzmäßigkeiten im Bandenspektrum des Heliums. Schwingungsquanten von He_2 und He_2^+ **56**, 197.
Wentzel, Gregor. Über den Rückstoß beim Comptoneffekt am Wasserstoffatom **58**, 348.
Werner, Johannes. Über das photoelektrische Verhalten von Salzen **57**, 192.
Weyl, Hermann. Elektron und Gravitation. I. **56**, 330.
Whyte, L. L. Über die Eigenschaften einer einheitlichen physikalischen Theorie. I. Das Vorhandensein einer universellen Konstante von der Dimension einer Länge **56**, 809.
Wierl, R. s. Mark, H. **57**, 494; **60**, 741.
Wijk, W. R. v. Intensitätsmessungen im Bandenspektrum des Stickstoffs **59**, 313.
Wildt, R. s. Mecke, R. **59**, 501.
Winans, J. G. Die Auslöschung der Natriumfluoreszenz durch Fremdgas **60**, 631.
Wiśniewski, Felix Joachim v. Über eine mögliche Interpretation des elektromagnetischen Feldes des Lichtes **56**, 713.
Wulfsohn, K. s. Landsberg, Gr. **58**, 95.
Wurm, K. Über die Rotationsstruktur der blaugrünen Lithiumbanden **58**, 562.
— Über die Struktur der roten Lithiumbanden **59**, 35.
Yost, M. s. Pringsheim, Peter **58**, 1.
Zahn, H. Zur Frage der großen Beweglichkeit des Wasserstoff- und Hydroxylions in wässeriger Lösung **58**, 470.
Zahradníček, Josef. Eine Bemerkung zu der Bohrschen Theorie der Wasserstoffserien **59**, 723.
— Relativistische L-Dubletts im Röntgengebiet **60**, 712.
— u. Vlach, B. Eine einfache Methode des Ramaneffektes in Flüssigkeiten **60**, 402.
Zaycoff, Raschco. Zu der neuesten Formulierung der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie **56**, 717.
— Herleitung der Dirac-Whittakerschen Wellengleichungen aus der Einsteinschen einheitlichen Feldtheorie **56**, 862.
— Fehlerberichtigung zu meinen Abhandlungen **58**, 143.
— Zur einheitlichen Feldtheorie **58**, 280
— Fernparallelismus und Wellenmechanik. I. **58**, 833.
— Fernparallelismus und Wellenmechanik. II. **59**, 110.